Ueber

die äthylirten Benzole.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät

zu

Rostock

vorgelegt von

Johannes Walzberg

aus Rostock.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1890.

19470

Ueber
die äthylirten Benzole.

Von

der hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

am 28. Februar 1890

gekrönte Preisschrift.

Von

Johannes Walzberg

aus Rostock.

Motto:

Immer strebe zum Ganzen und,
kannst du selber kein Ganzes
Werden, als dienendes Glied
schliess an ein Ganzes dich an.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1890.

Referenten:

Prof. Dr. **Jacobsen.**

Privatdozent Dr. **Töhl.**

Seiner theuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Erster Theil.

Zusammenstellung

des über

die äthylirten Benzole

Bekannten.

Vorwort.

Der erste Theil dieser Arbeit umfasst die Zusammenstellung und theilweise kritische Besprechung Dessen, was über die Aethylbenzole und ihre Derivate bis zum Ende des Jahres 1888 bekannt war. Nachträglich sind aus dem Jahre 1889 nur noch zwei Arbeiten aufgenommen, von denen die eine ganz, die zweite zum Theil im hiesigen Laboratorium gemacht ist.

Es dürfte sich vor Allem vernothwendigen zu fixiren, wie im vorliegenden Fall der Begriff von Derivat zu verstehen ist. Der Wortlaut der Aufgabe: „Das über diese Kohlenwasserstoffe Bekannte ist vollständig zusammenzustellen" — liess ja zunächst gänzlich freie Hand darin, ob überhaupt Derivate in den Bereich der Betrachtung zu ziehen seien. Einerseits erschien es mir nun unmöglich von einer Berücksichtigung der letzteren ganz zu abstrahiren, falls ein einigermassen klares Bild der Aethylbenzole im Vergleich mit anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen gegeben werden sollte. Andererseits mussten aber, wenn man von diesem Gesichtspunkt ausgeht, viele Abkömmlinge als ungeeignet angesehen werden. So lässt sich die Bezeichnung z. B. des α- und β-Phenyläthylalkohols, des Alphatoluylaldehyds, der Alphatoluylsäure als

Derivate des Aethylbenzols allerdings in mehr als einem Punkt rechtfertigen und es ist die Unterordnung dieser Körper unter das Aethylbenzol bei der Klassifikation in grösseren Werken, beispielsweise im Ladenburg'schen Handwörterbuch der Chemie, ohne Zweifel zu billigen; die genannten Verbindungen jedoch in einer Monographie der Aethylbenzole der Besprechung zu unterziehen, dürfte nicht nur überflüssig sein, sondern sogar die Einheitlichkeit des Ganzen beeinträchtigen.

Anders verhält es sich mit denjenigen Derivaten, welche durch Substitution im Kern hervorgegangen sind (wobei selbstverständlich Körper wie Methyläthylbenzole u. a. m. nicht in Betracht kommen, da sie selbstständige Kohlenwasserstoffe repräsentiren). Sie sind als der aromatischen Reihe eigenthümlich sehr wohl geeignet für die Charakterisirung ihrer Stammsubstanzen; auch treten uns bei ihnen höchst interessante Aehnlichkeiten mit den analogen Verbindungen der Methylbenzole entgegen.

Um nun eine bestimmte Grenze für den Umfang der Arbeit zu haben, entschloss ich mich nur die letzte Art von Derivaten zu berücksichtigen. Eine Ausnahme von dieser Anordnung ist nur mit den in der Seitenkette halogensubstituirten Aethylbenzolen gemacht worden.

Einleitung.

Die Geschichte der Aethylbenzole ist eine verhältnissmässig noch junge.

Es ist aber nicht diesem Umstande allein zuzuschreiben — immerhin sind 25 Jahre seit dem Bekanntwerden des einfachsten Körpers der ganzen Reihe, des Monoäthylbenzols, verflossen — wenn unsere Kenntniss über diese Kohlenwasserstoffe noch so manche Lücken aufweist. Als wesentlicher Faktor stand vielmehr ihrem Studium lange Zeit die Schwierigkeit entgegen, in Besitz des nöthigen Materials zu gelangen.

Während uns ja so manche Körper der aromatischen Reihe von der Natur fertig dargeboten werden oder für wiederum andere fast unerschöpfliche Quellen z. B. im Steinkohlentheer zu Gebote stehen, müssen wir uns für die Aethylbenzole ganz auf den Weg der künstlichen Synthese beschränken. Wohl sind einzelne (bezw. nähere Derivate derselben) als Produkte des Stoffwechsels der organischen und unorganischen Natur aufgefunden, wohl ist ein anderes als Bestandtheil eines Erzeugnisses der Grossindustrie, nämlich des Knochentheers nachgewiesen, doch ist ihr Auftreten in diesen Fällen ein quantitativ so minimales, dass diese Thatsachen uns nicht zu der Hoffnung haben berechtigen können, dass hier Ausgangspunkte für eine Produktion der betreffenden Körper in grösserem Massstabe ermittelt wären.

Fittig und Tollens waren die ersten Darsteller des Aethylbenzols. Sie wählten hier eine Methode, deren sich Wurtz bereits mit Erfolg beim Aufbau von Kohlenwasserstoffen der Fettreihe bedient hatte, die nun aber zum ersten Male bei aromatischen Verbindungen Anwendung fand. Es war dies die jetzt kurzweg mit Fittig's Namen gekennzeichnete Synthese, ausgehend von Bromsubstitutionsprodukten der aromatischen Kohlenwasserstoffe und Alkylhaloïden, welche der Behandlung mit Natrium unterworfen wurden.

Unter anderen so gewonnenen Homologen des Benzols erweckte das Aethylbenzol in besonderem berechtigtes Interesse, weil hier ein dem Xylol isomerer, ebenfalls aromatischer Körper vorlag, dessen Eigenschaften wie Verhalten zu Reagentien ihn doch wesentlich von dem letzten unterschieden. Die Resultate aus den Untersuchungen, welche Fittig damals zu näherer Aufklärung hierüber anstellte, sind nicht unwesentliche Stützpunkte geworden für die Hypothese, welche Kekulé 1866 über die Konstitution der aromatischen Verbindungen aussprach.

Drei Jahre später, im Jahre 1867, konnte dann Fittig mittheilen, dass er zusammen mit König auf ähnliche Weise Diäthylbenzol gewonnen habe. Hatte sich jedoch schon bei der Synthese des Aethylbenzols gezeigt, dass zu ihrem Gelingen sehr geschicktes Arbeiten sowie eingehende Erfahrungen unbedingt nöthig seien, so trat diese Bemerkung bei der Darstellung des Diäthylbenzols noch mehr zu Tage. Auch die Ausbeute (besonders an letzterem Kohlenwasserstoff) liess zu wünschen übrig, abgesehen davon, dass es nach Fittig's eigenen Angaben ohnehin gerathen sei, nur mit kleinen Mengen auf einmal zu operiren.

Auf diese Schwierigkeiten, mit denen also bei dieser Synthese zu kämpfen war, wird es jedenfalls zurückzuführen sein, dass sich zehn Jahre hindurch das Studium der Aethylbenzole fast ausschliesslich auf das Gebiet des

einfachsten dieser Körper beschränkte, welche Thatsache nur in einem Falle eine Ausnahme von Wichtigkeit erlitt. Es betraf dies die Darstellung von s.-Triäthylbenzol, welches Jacobsen durch Kondensation von Methyläthylketon erhielt. Leider gelangte Jacobsen nur in den Besitz einer sehr kleinen Menge des Kohlenwasserstoffs, so dass sich die Bedeutung dieser Arbeit (soweit dieselbe eben Triäthylbenzol behandelt) auf die interessante Art der Bildung beschränkt.

Als dann aber im Jahre 1877 Friedel und Crafts über die Rolle des Aluminiumchlorids, welche dasselbe in der Synthese zu spielen berufen sei, Eröffnung machten, als sich dank dieser Entdeckung die Zahl neuer Verbindungen schnell mehrte — da war auch auf dem Gebiete der Aethylbenzole der Bann gebrochen und das seitdem in diesen Grenzen Geschaffene spricht deutlich genug dafür, dass es nicht mangelndes Interesse an der Sache gewesen ist, was das Studium dieser Kohlenwasserstoffe so lange lahm liegen liess. Waren vor 1877 genauere Angaben nur über Aethylbenzol und ein Diäthylbenzol gemacht, so sind von den zwölf nach der Theorie möglichen Kohlenwasserstoffen heute bereits acht näher bekannt und reiht sich an dieselben eine namhafte Anzahl von Derivaten.

Friedel und Crafts[1]) selbst hatten bei Prüfung ihrer Methode auf Allgemeingültigkeit auch Aethylbenzol dargestellt. Sie waren hierbei von Aethyljodid ausgegangen, erklärten dies jedoch als nicht besonders brauchbar, sondern empfahlen auf Grund ihrer Erfahrungen, die sie bei Anwendung anderer Alkylchloride gemacht hatten, auch zur Synthese von Aethylbenzolen Aethylchlorid in die Reaktion einzuführen. Dieser Wink hat allerdings in zwei Fällen Befolgung gefunden[2]), doch

[1]) Compt. rend. 84. 1394.

[2]) Albright, Morgan und Woolworth. Bullet. 31. 464 Söllscher, Ber. 1882. 1680.

sind die Angaben über die dabei erhaltenen Resultate so mangelhaft, dass es unentschieden gelassen werden muss, ob diese Methode der vorigen gegenüber wirkliche Vortheile aufweist.

Einen entschieden glücklichen Griff that aber 1879 Balsohn[1]), indem er auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid Aethylen einwirken liess und so zu Aethyl-, Diäthyl- und Triäthylbenzol gelangte. Der Umstand, dass dieses Gas so leicht und billig zu beschaffen ist, hat vieles für sich und ist in neuerer Zeit über diese Methode von Istrati, welcher sich derselben zur Herstellung von gechlorten Aethylbenzolen bediente, manch Rühmenswerthes vorgebracht. Immerhin liegen jedoch auch auf diesem Wege viel störende Hemmnisse. Gerade aus Istrati's Abhandlung ersehen wir, dass die Anwendung von Aethylen einen ziemlichen Aufwand von Apparaten zum Trocknen des Gases, zur Regelung des Druckes etc. erheischt, wohinzu als ein sehr lästiger Umstand die genaue Ueberwachung der Gasentwicklung tritt.

Weitaus am besten eignet sich für die Friedel-Crafts'sche Synthese der äthylirten Benzole das zuerst von Jacobsen angewandte Aethylbromid.

Da ich unten, gelegentlich der Besprechung meiner eigenen Arbeiten, näher auf diesen Gegenstand eingehen werde, will ich mich hier darauf beschränken, Folgendes in Bezug auf das Aethylbromid hervorzuheben: Sein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger Aggregatzustand und die dadurch bedingte bequeme Handhabung sichern ihm einen entschiedenen Vorrang vor dem Aethylchlorid [2]) und dem Aethylen, während andererseits seine Billigkeit (gegenüber dem Aethyljodid und -chlorid) im Handelswege ein Faktor ist, der bei Anwendung grösserer Mengen nicht unterschätzt werden darf.

---

[1]) Bullet, 31. 540

[2]) Siedep. + 12°.

I.

Aethylbenzol

und

seine Derivate.

Aethylbenzol.

$C_6H_5 . C_2H_5$.

Die erste Darstellung des Aethylbenzols unternahmen, wie schon im Eingang bemerkt, 1864 Fittig und Tollens[1]), indem sie auf Brombenzol und Bromäthyl in ätherischer Lösung Natrium einwirken liessen. Nach der damaligen Anschauung wurde der neue Körper mit Aethylphenyl bezeichnet.

Aeusserten auch die beiden Forscher schon damals die Ansicht, dass der Kohlenwasserstoff jedenfalls von dem isomeren Xylol verschieden sei, wofür die Differenz in den Siedepunkten und andere Thatsachen sprachen, so forderte doch die Frage, wie diese beiden Isomeren alsdann konstituirt seien, und das zweifelhafte Resultat, welches sich bei der Oxydation des Aethylbenzols ergeben hatte, zu näherer Untersuchung des letzten auf.

Ein Jahr später theilte Fittig denn auch schon mit[2]), dass er das Aethylbenzol weiter studirt und als einziges festes Oxydationsprodukt desselben Benzoësäure erhalten habe, und im Jahre 1867 veröffentlichte er in Gemeinschaft mit König abermals Versuche[3]), die sie über denselben Kohlenwasserstoff angestellt hatten.

---

[1]) Annalen. 131. 310.
[2]) Ibid. 133. 222.
[3]) Ibid. 144. 277.

Ueber die Uebelstände, welche der Fittig'schen Synthese anhaften, sowie über den bedeutenden Einfluss, welchen dann später die Friedel-Crafts'sche Synthese auf das Studium der Aethylbenzole geübt hat, ist bereits früher gesprochen. Ebenso mag eine Wiederholung der wichtigsten Gewinnungsarten dieser Kohlenwasserstoffe, mithin auch des Aethylbenzols, welche auf jener Entdeckung der französischen Chemiker basiren, an diesem Ort unterbleiben.

Der vielseitigen Anwendbarkeit des Aluminiumchlorids verdanken wir aber die Gewinnung des Aethylbenzols noch auf anderen Wegen. So liessen Friedel und Crafts die Aethylester der Monochloressigsäure und der Chlorameisensäure auf Benzol und Al_2Cl_6 einwirken[1]) und erhielten hierbei ebenfalls den Kohlenwasserstoff (bei Anwendung des Esters der zweiten Säure neben höher äthylirten Benzolen). In beiden Fällen beobachteten sie Salzsäuregasentwicklung und es geht vermuthlich der Hauptreaktion die Bildung von Aethylchlorid vorauf.

Schwieriger zu erklären ist das Auftreten des Aethylbenzols bei der Behandlung des Benzols mit Monobromäthylen (= Vinylbromid C_2H_3Br) in Gegenwart von Al_2Cl_6, wo Styrol zu erwarten steht[2]), und in den

---

[1]) Annales de chimie et de physique (VI). 1. 527. 1884.

[2]) Angelbis und Anschütz. Ber. 1884. 167. Nach einer Notiz in den „Jahresberichten" 1884. 562 hatte Silva (Bulletin 41. 448. 1881) bei Anwendung von Vinylchlorid ähnliche Ergebnisse, während Hanriot und Gilbert, obwohl ebenfalls mit Vinylbromid arbeitend, zu ganz anderen Resultaten gelangten. Nach ihnen verläuft die Reaction in folgenden Gleichungen:

1a) $C_6H_6 + CHBr = CH_2 = C_6H_5 . CH = CH_2 + HBr.$

1b) $C_6H_5 . CH = CH_2 + HBr = C_6H_5 . CH_2 - CH_2Br$
(Bromäthylbenzol).

2) $C_6H_6 + 2CHBr = CH_2 = C_6H_4(C_2H_4Br)_2$
(Dibromdiäthylbenzol).

Produkten aus der Einwirkung von Al_2Cl_6 auf Benzol in der Hitze (bei 200°)[1]).

Im Anschluss an seine Darstellung von Aethylbenzolen aus Aethylen, Benzol und Al_2Cl_6[2]) unternahm Balsohn folgenden Versuch in der Voraussetzung, zu den obigen ähnlichen Resultaten zu gelangen. Ein Gemenge von Aether, Chlorzink und Benzol wurde im zugeschmolzenen Rohr einer Hitze von 180° ausgesetzt[3]). Hierbei musste sich Aethylen entwickeln und fragte es sich, ob das Chlorzink auch das Aluminiumchlorid zu vertreten im Stande sei. In der That ist es dies, was durch die Bildung der genannten Kohlenwasserstoffe bewiesen wurde.

Die angegebenen Darstellungsmethoden und Bildungsvorgänge haben, so verschieden sie sonst von einander sein mögen, immerhin das Eine als Gemeinsames, dass sie auf Anwendung von freiem Benzol (bezw. Benzol ohne Seitenkette) basiren und, wo es sich um praktische Gewinnung des Aethylbenzols handelt, wird ja eine jener Synthesen gewählt werden müssen.

Es ist nun im weiteren aber zunächst noch einer Darstellung Erwähnung zu thun, welche von einem Benzolderivat mit schon vorhandener Seitenkette ausgeht. Wie sich in der Fettreihe das Aethylen durch Addirung von Wasserstoff in das Aethan umwandeln lässt, so war von vorneherein anzunehmen, dass sich das phenylirte Aethan = Aethylbenzol in analoger Weise aus dem phenylirten Aethylen = Styrol würde herstellen lassen. In der That ist es Berthelot gelungen dies zu verwirklichen, indem er Styrol in der Hitze mit Jodwasserstoff behandelte, wobei neben anderen Kohlenwasserstoffen das Aethylbenzol unzweifelhaft nachgewiesen wurde[4]). Anscheinend

---

[1]) Friedel und Crafts. Bulletin. 39. 195.
[2]) Bulletin. 31. 540. 1879.
[3]) Ibid. 32. 617. 1879.
[4]) Comptes rend. 67. 846. 1868. — Bullet. 9. 277.

erhielt er es auch beim Durchleiten von Styrol-Dampf und Wasserstoff durch rothglühende Röhren, konnte es aber von den beigemischten Kohlenwasserstoffen nicht trennen[1]). Diese Notiz ist vorläufig umsomehr mit Vorsicht aufzunehmen, als Berthelot selbst berichtet, dass er bei Behandlung von Aethylbenzol in schwacher Rothglühhitze als Zersetzungsprodukt Styrol gefunden habe[2]), was einen Widerspruch mit jener ersten Angabe involvirt, wenn man nicht annehmen will, dass es sich in diesem Falle um Dissociationserscheinungen handelt.

Der Kohlenwasserstoff ist schliesslich noch auf gefunden in den Produkten aus der Behandlung von Naphtalin mit Jodwasserstoff in der Hitze[3]), in denen der Einwirkung von Zinkstaub auf Aldehydharz[4]), im Knochentheer[5]) und entsteht endlich nach Ladenburg auch beim Erhitzen von Aethylpyridiniumjodid auf 290°[6]).

Aethylbenzol ist eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit.

Spec. Gew. b. 0° = 0,8854 (b. 22,5° = 0,8664 Fittig und König);
= 0,88316 (Weger)[7]);
= 0,8837 (Schiff)[8]).

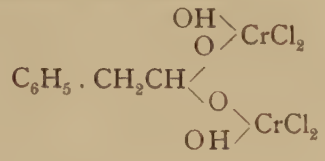
Siedep.: 134° (Fittig und König),
136,5 (Therm. i. D. — Weger)[7]);
135,7—135,9 (Barom. 758,5 mm. — Schiff).

Oxydation mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln führt zu Benzoësäure; die gleiche Umbildung erfährt Aethylbenzol im Thierkörper[9]).

---

[1]) Comptes rend. 67. 846. 1868.
[2]) Bulletin 10. 344. Dies bestätigt Ferko. (Ber. 1887. 663.)
[3]) Berthelot, Bulletin 9. 284.
[4]) Ciamician, Wiener akad. Berichte. 1880. II. 346.
[5]) Weidel und Ciamician, Ber. 1880. 70.
[6]) Jahresber. 1883. 669.
[7]) Annalen. 221. 67.
[8]) Ibid. 220. 92.
[9]) Nencki und Giacosa, Ber. 1880. 2001.

Bei Einwirkung von Dichlorchromsäure auf den in Schwefelkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoff entsteht ein sandig krystallinischer Niederschlag, getrocknet von hellkaffeebrauner Farbe[1]). Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht der Formel:



Chlor-Derivate des Aethylbenzols.

A. Substitution im Kern.

Eine sehr umfangreiche Arbeit über gechlorte Aethylbenzole erschien im Jahre 1885 von Istrati[2]).

Istrati wandte zur Darstellung derselben eine Reihe von Chlorbenzolen an, auf welche er in Gegenwart von Al_2Cl_6 Aethylen einwirken liess. Als Ausgangsmaterial dienten Chlorbenzol, p-Dichlorbenzol, Trichlorbenzol (1.2.4), zwei Tetrachlorbenzole (1.2.4.5 und 1.3.4.5) und Pentachlorbenzol. Obwohl diese Stufen einzeln der Aethylirung unterworfen wurden, führte die versuchte Sonderung des entstandenen Gewirres von Körpern durch fraktionirte Destillation doch nur in soweit zum Ziel, als es gelang Gemische von Isomeren (wo solche möglich) von anderen Gemischen von Isomeren zu isoliren. Der Versuch, die einzelnen Isomeren von einander zu

---

[1]) Etard, Annal. de chim. et de physique (V) 22. 246.

[2]) Ibid. (VI). 6. 367.

trennen scheiterte an dem Umstande, dass ihre Siedepunkte zu wenig von einander differirten und nur in wenigen Ausnahmefällen war durch Oxydation über Konstitution und Anzahl derselben Aufklärung zu erhalten.

Immerhin haben die Untersuchungen uns eine Anzahl neuer Körper kennen gelehrt und besonders über den Gesammtcharakter der Chloräthylbenzole manches Werthvolle zu Tage gefördert.

Sämmtliche Chlor-Verbindungen der Aethylbenzole sind flüssig mit Ausnahme von Tetrachlordiäthylbenzol und Pentachloräthylbenzol.

Monochloräthylbenzole [1]

$C_6H_4 . C_2H_5 . Cl.$

Bilden sich nach Istrati alle drei, die m-Verbindung in der Hauptmenge; in geringster Quantität p-chloräthylbenzol vorhanden.

Das Gemenge ist eine ölige Flüssigkeit, welche von 179—183° siedet. Spec. Gew. b. 0° = 1,068.

p-Dichloräthylbenzol [2]

$C_6H_3 . C_2H_5 . Cl . Cl.$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad 2 \quad 1 \quad 4$

Leicht bewegliche Flüssigkeit. Spec. Gew. b. 0° = 1,239. Siedep. 213,5°.

Trichloräthylbenzole [3]

$C_6H_2 . C_2H_5 . Cl . Cl . Cl.$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad 1 \quad 2 \quad 4$

Das flüssige Gemenge der drei möglichen Isomeren siedet zwischen 243—252°. Spec. Gew. b. 0° = 1,389.

---

[1]) Ann. de chim. et. de physique (VI). 6. 402.
[2]) Ibid. 476.
[3]) Ibid. 489.

Tetrachloräthylbenzol [1]

$C_6H . C_2H_5 . Cl . Cl . Cl . Cl.$
$\quad 2 \quad 1 \quad 3 \quad 4 \quad 5$

Gelbliche Flüssigkeit, die auch bei -7^0 nicht erstarrt. Spec. Gew. b. $0^0 = 1.543$. Siedep. 270—275°.

Pentachloräthylbenzol [2]

$C_6 . C_2H_5 . Cl_5.$

Anfangs harzig, krystallisirt dann aber durch die ganze Masse. Spec. Gew. b. $19^0 = 1{,}7205$. Schmelzp. 85°. Siedep. 295—300.

B. Substitution in der Seitenkette.

α-Chloräthylbenzol

$C_6H_5 . CHCl . CH_3.$

Man erhält dasselbe beim Einleiten von Salzsäuregas in kaltgehaltenen und mit $CaCl_2$ versetzten secundären Phenyläthylalkohol [3] (Acetophenonalkohol), sowie bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf dieselbe Verbindung [4]. (Vergl. auch Anm. 1 auf folgend. S.)

Farblose Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, bei ungefähr 194^0 unter theilweiser Zersetzung siedend. Kaltes Wasser wirkt nicht zersetzend.

---

[1]) Ann. de chim. et de physique (VI). 6. 497.
[2]) Annal. de chim. et de physique (VI). 6. 502.
[3]) Engler und Bethge. Berichte. 1874. 1127.
[4]) Emmerling und Engler. Ibid. 1871. 147.

β-Chloräthylbenzol

$C_6H_5 . CH_2 . CH_2Cl$

entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes Aethylbenzol[1]), ebenso bei Einwirkung von Salzsäuregas auf primären Phenyläthylalkohol[2]).

Es ist eine ölige Flüssigkeit, welche sich beim Sieden in Styrol und Chlorwasserstoff zersetzt.

Dichloräthylbenzol

(α-ω-Dichloräthylbenzol)

$C_6H_5 . CHCl . CH_2Cl$

gleichbedeutend mit Dichlorstyrol ist es auch durch Addition von Chlor zu Styrol dargestellt[3]).

Dickflüssiges Liquidum. Zersetzt sich beim Erhitzen.

α-Dichloräthylbenzol

$C_6H_5 . CCl_2 . CH_3.$

Entsteht aus Acetophenon bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid[4]). Nähere Angaben über die Verbindung fehlen.

---

[1]) Fittig und Kiesow. Annalen. 156. 246. Ueberführung in Hydrozimmtsäure diente zum Konstitutionsnachweis. Nach neueren Untersuchungen von Schramm (Ber. 1887, Ref. 314) entsteht bei Einwirkung von Cl auf Aethylbenzol in directem Sonnenlicht ausschliesslich $C_6H_5 . CHCl . CH_3$. Derselbe Körper bildet sich auch beim Einleiten von Cl in siedendes Benzol, denn Schramm erhielt durch Behandlung des Chlorproduktes mit Na Diphenyldimethyläthan. — Das Brom zeigt, wie wir unten sehen werden, ebenfalls das Bestreben, die dem Kern nächststehenden H-Atome der Seitenkette zuerst zu substituiren.

[2]) Cannizarro. Annalen. 124. 255.

[3]) Blyth und Hoffmann. Annalen. 53. 309.

[4]) Friedel. Compt. rend. 67. 1192. — Ladenburg. Annalen. 217. 105.

β-Dichloräthylbenzol

$C_6H_5 . CH_2 . CHCl_2$.

Aus Phenylessigsäurealdehyd und Phosphorpentachlorid dargestellt [1]). Es ist frisch bereitet eine schwere, farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die sich aber schon nach kurzer Zeit unter Chlorwasserstoffentwicklung zersetzt. Beim Erhitzen erfolgt vollständige Zersetzung.

Brom-Derivate des Aethylbenzols.

Ein sehr interessantes Thema begegnet uns in der chemischen Literatur über Aethylbenzol und seine Derivate in den Studien über die Produkte aus der Einwirkung von Brom auf Aethylbenzol und speciell über die sich hierbei aufdrängende Frage, welche Bedingungen für die verschiedenen Ortsstellungen des eintretenden Broms bestimmend obwalten. Es sind hierbei vorläufig nur die Monobrom-Derivate ins Auge gefasst, von denen fünf Isomere möglich sind.

Fittig hatte zuerst ein Bromäthylbenzol beschrieben [2]), welches er aus Brom und Aethylbenzol gewann, wobei die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur vor sich ging und welches sich, da Oxydation zu Brombenzoësäure führte, als im Kern substituirt erwies. Seinen Angaben folgend versuchte Thorpe [3]) einige

---

[1]) Forber. Ber. 1884. 982.

[2]) Annalen. 133. 226. 1865. — Ibid. 144. 277. 1867. (Fittig und König.)

[3]) Zeitschrift für Chemie. 1871. 130.

Jahre darauf ebenfalls eine Darstellung desselben Körpers, gelangte jedoch zu ganz abweichenden Resultaten: er erhielt eine Flüssigkeit, welche unter starker Zersetzung zum grösssten Theil zwischen 180—190° überging, während Fittig's ebenfalls flüssiges Bromäthylbenzol unzersetzt bei 199° destillirte.

Der Umstand, dass sein Bromderivat beim Erhitzen mit alkoholischem Kali das Brom mit grössster Leichtigkeit abgab, zeigte nun, dass er es mit einer in der Seitenkette bromirten Substanz zu thun hatte. Thorpe erklärte diese verschiedenen Resultate sich damit, dass Anwesenheit von Jod in dem von Fittig (und König) benutzten Brom als wahrscheinlich anzunehmen sei.

Dieser Deutung wird Richtigkeit nicht mehr abzusprechen sein nach Thorpe's eigenen Experimenten (Gegenwart von 0,5 % Jod im Brom bewirkte Substitution im Kern) und nach neueren Untersuchungen von Schramm in derselben Richtung[1]). Was der Arbeit des letzteren aber vor Allem unser Interesse sichert, das sind seine Ausführungen über den Einfluss, welchen das Sonnenlicht auf die Ortsstellung des eintretenden Brom-Atoms hat.

Thorpe's, wie Fittig's Angaben liessen immerhin noch die Frage offen, ob es nicht möglich sei, bei Abwesenheit von Jod, aber unter Kälteeinfluss Substitution im Kern zu erreichen. Dies muss nun nach Schramm's Erfahrungen verneint werden, die sich kurz dahin zusammenfassen lassen:

Dass das Brom in den Kern nur in der Dunkelheit, im zerstreuten Licht aber, oder in direktem Sonnenlicht selbst bei 0° stets in die Seitenkette eintritt.

---

[1]) Berichte. 1885. 350 und 1273.

A. Substitution im Kern.[1])

Es ist nur Monobromäthylbenzol bekannt und zwar

p-Bromäthylbenzol

$C_6H_4 . C_2H_5 . Br.$
1 4

Bei der Einführung von 1 Atom Br in Aethylbenzol — bei Gegenwart von Jod oder unter Ausschluss des Lichts — bilden sich, ähnlich wie beim Toluol, o- und p-Bromäthylbenzol und zwar die letzte Verbindung in der Hauptmasse. Dies Gemenge bildet eine schwere, farblose Flüssigkeit, die bei — 20° nicht erstarrt. Fittig und König geben den Siedep. bei 199° an[2]), Schramm fand 202—204° (Th. i. D.)[3]). Letzterer wies die Existenz der beiden Isomeren nach durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, während Fittig und König bei Anwendung von Chromsäure-Gemisch die Anwesenheit des Ortho-Derivates übersehen mussten, ihr Bromäthylbenzol daher als p-Verbindung ansprachen.

Das reine p-Bromäthylbenzol, wie es von Aschenbrandt aus p-Dibrombenzol, Jodäthyl und Natrium erhalten wurde[4]), hält sich beim Aufbewahren vollständig farblos, bricht das Licht sehr stark und besitzt einen intensiven Geruch nach Anis. In Kältegemisch bleibt es flüssig. Siedep. 204°.

---

[1]) Vergl. Anhang z. I. Theil. I.
[2]) Annalen. 144. 277.
[3]) Berichte. 1885. 1273.
[4]) Annalen, 216. 222.

B. Substitution in der Seitenkette.

α-Bromäthylbenzol

$C_6H_5 . CHBr . CH_3$.

Diese flüssige Verbindung entsteht bei Behandlung von Aethylbenzol mit 1 Mol. Brom bei Lichtzutritt. Wie schon bemerkt ist der letzte Punkt Hauptbedingung und ist es nebensächlich, ob siedendes Aethylbenzol angewendet wird oder ob man die Operation bei 0° vornimmt.

Berthelot[1]) berichtete 1868 über einen Körper, den er aus Brom und siedendem Aethylbenzol erhalten hatte und dem daher obige Konstitution zuzuschreiben ist. Derselbe sollte zwischen 200—210° unzersetzt sieden. Fittig, sich auf ein analoges Verhalten des Chlors gegen Aethylbenzol stützend, hatte bereits die Richtigkeit dieser Angaben in Zweifel gezogen[2]), zumal Thorpe ebenfalls ein Bromäthylbenzol dargestellt hatte, welches beim Erhitzen starke Zersetzung erlitt, als Radziszewski[3]) eine Wiederholuug der Berthelot'schen Arbeiten unternahm und hierbei zu einem Ergebnis gelangte, welches nur zu Gunsten der beiden vorgenannten Chemiker sprechen konnte. Sein Bromprodukt entwickelte, wie auch das von Thorpe beschriebene, beim Sieden an der Luft reichlich Bromwasserstoffdämpfe und zeigte das Thermometer nur eine gewisse Konstanz bei 145—150°.

Unter Berücksichtigung der Bedingungen, unter welchen Berthelot ein Bromäthylbenzol erhalten haben

[1]) Bulletin. 10. 343.
[2]) Annalen. 156. 247.
[3]) Ber. 1873. 492.

will, fehlt uns jede Erklärung für die Existenz einer Substanz, der die von ihm genannten Eigenschaften zu kommen könnten[1]).

Nach Thorpe's Angaben[2]) geht die Hauptmenge des α-Bromäthylbenzols zwischen 180—190° über. Bei vermindertem Druck (b_0 = 500 mm) siedet es nahezu konstant bei 148—152°.

Engler und Bethge erhielten denselben Körper durch Behandlung des secundären Phenyläthylalkohols mit Bromwasserstoff in der Kälte[3]), womit zugleich ein Beweis für die Richtigkeit der von Radziszewski unternommenen Konstitutionsbestimmung[4]) erbracht war.

β-Bromäthylbenzol

$C_6H_5 . CH_2 . CH_2Br$

als Additionsprodukt von Bromwasserstoff zu Styrol von Bernthsen und Bender dargestellt[5]).

Es bildet eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von angenehm rosenähnlichem Geruch. Spec. Gew. b. 23° = 1,3108. Bromwasserstoff-Abspaltung lässt sich selbst im Vacuum nicht vermeiden.

Ein wahrscheinlich hiermit identisches Bromäthylbenzol wurde von Hanriot und Gilbert aus Vinylbromid und Benzol (in Gegenwart von Al_2Cl_6)

---

[1]) Der aus dem Bromprodukt erhaltene Alkohol sollte nach B. bei 225° sieden, während die beiden möglichen Alkohole, der primäre und sekundäre Phenyläthylalkohol Siedetemperatur von 212° bezw. 203° haben. Radziszewski macht darauf aufmerksam, dass 225° der theoretische Siedepunkt für den primären Alkohol ist.

[2]) Zeitschrift für Chemie. 1871. 130.

[3]) Ber. 1874. 1127.

[4]) Ber. 1874. 140.

[5]) Ber. 1882. 1983.

erhalten[1]), (Vergl. übrigens unter Aethylbenzol Anm. 2, pag. 8.)

Dibromäthylbenzol

(Styrolbromid)

$C_6H_5 . CHBr . CH_2Br$

entsteht beim Eintragen von 2 Mol. Brom in erhitztes Aethylbenzol[2]) und ist identisch mit dem Körper, welcher sich bei Addition von Br zu Styrol bildet[3]). Auch durch Behandlung des α-Pinakolin ($= C_6H_5 . CH . CH_2$ mit O) Phosphorpentabromid ist es dargestellt[4]).

Diese Bromverbindung ist fest, leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig, nicht ganz so leicht in Petroleumäther und Alkohol und krystallisirt aus Aether in weissen Blättchen oder breiten Nadeln. Schmelzp. 74°. Ist das Präparat rein, so tritt beim Erhitzen zum Sieden nur geringe Zersetzung ein. (Siedep. liegt über 200°.)

Dibromäthylbenzol

(Phenylbromacetol)

$C_6H_5 . CBr_2 . CH_3$.

Behandelt man α-Bromäthylbenzol mit 1 Mol. Br oder Aethylbenzol mit 2 Mol. Br im direkten Sonnen-

---

[1]) Jahresb. 1884. 562.

[2]) Radziszewski. Ber. 1873. 492. Breuer und Zincke, ibid. 1878. 1400. Friedel und Balsohn. Bulletin. 35. 55. 1881. Zincke. Annalen. 216. 288. Schramm. Ber. 1885. 353. Balsohn. Bull. 31. 540. Grimaux. Dict. de chimie. T. II. 889.

[3]) Blyth und Hoffmann. Annalen. 53. 306. Glaser. Ibid. 154. 154. Miller. Berichte. 1878. 1451. Erdmann. Ann. 216. 194.

[4]) Breuer und Zincke. Ber. 1878. 1400.

licht, so entsteht der vorstehende Körper[1]). Ist die Operation im zerstreuten Tageslicht ausgeführt, so resultirt nebenher auch Styrolbromid. Da es sich von α-Bromäthylbenzol herleitet, so ist die Entstehung eines Körpers von der Zusammensetzung $C_6H_5 . CH_2 . CHBr_2$ ausgeschlossen bei dieser Reaktion.

Phenylbromacetol ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit, die auch im Kältegemisch nicht erstarrt und nur unter starker Bromwasserstoff-Entwicklung destillirbar ist. Auch bei längerem Stehen in verschlossenen Gefässen zersetzt es sich.

Tribromäthylbenzol

(Bromstyrolbromid)

$C_6H_5 . CBr_2 . CH_2Br.$

Von Fittig und Binder durch Bromiren von in Schwefelkohlenstoff gelöstem Bromstyrol (C_8H_7Br) erhalten[2]). Lange farblose Nadeln. Schmelzp. 37—38°.

Nur ein einziges

Jod-Derivat des Aethylbenzols

ist bekannt, das

Dijodäthylbenzol

(Styroljodid)

$C_6H_5 . CHJ . CH_2J$

ein Additionsprodukt des Styrols[3]). Es scheidet sich nach Eintröpfeln von Styrol in eine conc. Lösung von

---

[1]) Schramm. Ber. 1885. 353.

[2]) Annalen. 195. 142.

[3]) Berthelot. Bulletin. 6. 295. 1866. Ibid. 7. 277. 1867.

Jod in Jodkalium auf Wasserzusatz ab, ist leicht löslich in Aether und flüssigen Kohlenwasserstoffen und bildet sehr schöne Krystalle, die jedoch bald in Jod und Meta-Styrol zerfallen.

Nitro-Derivate des Aethylbenzols.

Ein Beispiel vollkommen analogen Verhaltens zwischen Toluol und Aethylbenzol haben wir bei den im Kern bromsubstituirten beiden Homologen bereits kennen gelernt. Eine zweite Parallele tritt uns jetzt bei Betrachtung der Nitro-Produkte entgegen: beide Kohlenwasserstoffe bilden bei Behandlung mit concentr. Salpetersäure je zwei isomere Mononitro-Derivate und zwar die ortho- und para-Verbindungen.

Auch die Geschichte dieser Nitro-Körper weist, wie die der Brom-Derivate, manche Aehnlichkeiten auf — hier wie dort, bei dem Aethylbenzol wie beim Toluol glaubte man lange Zeit hindurch in dem Produkt aus der Einwirkung von Salpetersäure einen chemisch homogenen Körper unter Händen zu haben und es bedurfte, wenigstens beim Toluol, einer Reihe sehr eingehender Untersuchungen bevor Richtigstellung dieser Ansicht erfolgte.

Fittig und Tollens hatten beim Eintragen ihres erstdargestellten Aethylbenzols in Salpetersäure als Reaktionsprodukt eine schwere ölige, im Geruch an Nitrobenzol erinnernde Flüssigkeit erhalten, die bei 233° siedete[1]). Es darf wohl als nicht unwahrscheinlich betrachtet werden, dass gerade diese Konstanz im Siede-

[1]) Annalen. 131. 310.

punkte ein wesentliches Moment dafür gewesen ist etwaige Zweifel an der Einheitlichkeit des Körpers zu unterdrücken.

Nachdem es aber Beilstein und Kuhlberg im Jahre 1870 gelungen war, das gleichzeitige Auftreten von zwei isomeren Nitro-Verbindungen am Toluol mit Bestimmtheit zu erweisen, bedurfte es nur eines weiteren Schrittes von Seiten derselben Chemiker[1]), um mit Anwendung ihrer Erfahrungen ein Gleiches bei dem Aethylbenzol festzustellen. Allerdings war es dann noch ferneren Forschungen vorbehalten, die gemachten Angaben dahin zu rektifiziren, dass bei der Nitrirung nicht p- und m-Verbindung gebildet würden (wie B. und K. irrthümlicherweise annahmen), sondern dass die Nitro-Gruppe zu der Seitenkette in die p- und o-Stellung träte.

Die Trennung der beiden Isomeren von einander wurde von Beilstein und Kuhlberg durch vielfach wiederholtes Fraktioniren erreicht.

o-Nitroäthylbenzol

$C_6H_4 . C_2H_5 . NO_2$
1 2

(von B. und K. mit β bezeichnet.)

Bei 227—228° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. b. 24,5]° = 1,126.

Das o-nitroäthylbenzolsulfons. Barium bildet weisse Krystalltäfelchen und ist wasserfrei.

o-Nitrodibromäthylbenzol[2])

(o-Nitrostyrolbromid)

$C_6H_4 . (CHBr . CH_2Br) . NO_2$.
1 2

Additionsprodukt von Br zu o-Nitrostyrol. Fest. Schmelzp. 52°.

---

[1]) Annalen. 156. 206.

[2]) Einhorn. Ber. 1883. 2213.

p-Nitroäthylbenzol

$C_6H_4 . C_2H_5 . NO_2$.
1 4

(Nach Beilstein und Kuhlberg α-Nitroäthylbenzol.)

Gelbgefärbte Flüssigkeit von spec. Gew. = 1,124 b. 25°. Siedep. 245—246°.

p-nitroäthylbenzolsulfons. Barium krystallisirt mit 5 Mol. H_2O.

p-Nitrodibromäthylbenzol[1])

(p-Nitrostyrolbromid)

$C_6H_4 . (CHBr . CH_2Br) . NO_2$.
1 4

Additionsprodukt von Br zu p-Nitrostyrol. Gelbliche strahlige Krystalle. Schmelzp. 72—73°.

m-Nitroäthylbenzol ist nicht bekannt, sondern nur

m-Nitrodibromäthylbenzol[2])

(m-Nitrostyrolbromid)

$C_6H_4 . (CHBr . CH_2Br) . NO_2$.
1 3

Wie vorige aus Br und m-Nitrostyrol dargestellt. Fest. Schmelzp. 78—79°.

---

[1]) Basler. Ber. 1883. 3006.
[2]) Prausnitz. Ibid. 1884. 598.

Nitrotetrachloräthylbenzol[1])

$C_6 . C_2H_5 . NO_2 . Cl . Cl . Cl . Cl.$
6 2 1 3 4 5

Dargestellt aus Nitrotetrachlorbenzol und Aethylen (bei Gegenw. von Al_2Cl_6).

Gelatinöser Körper. Schmelzp. 24—25°. Siedep. 280—290°.

Sulfonsäuren des Aethylbenzols.[2])

An der Hand der Analogieen zwischen den Abkömmlingen des Toluols und Aethylbenzols lässt sich voraussehen, dass beim Auflösen des letzteren in Schwefelsäure ebenfalls Bildung von isomeren Sulfonsäuren stattfindet. Während bei dem Toluol jedoch unter denselben Bedingungen das Auftreten aller drei Isomeren beobachtet ist[3]), beschränken sich bis jetzt die Angaben betreffs des Aethylbenzols darauf, dass mindestens zwei Körper von gleicher Molekulargrösse entstehen.

1870 wurden fast gleichzeitig einerseits Fittig und Kiesow[4]), andererseits Beilstein und Kuhlberg[5]) bei

---

[1]) Istrati. Annal. de chim. et de physique (VI). 6. 498.

[2]) Vergl. Anhang z. I. Theil. II.

[3]) Beckurts. Berichte. 1877. 943. Vergl. aber Fahlberg. Ibid. 1879. 1048.

[4]) Annalen. 156. 251.

[5]) Ibid. 156. 211.

der Darstellung von Aethylphenol durch Kalischmelze der Aethylbenzolsulfonsäure auf diese Thatsache hingeführt, da die letzteren Chemiker zwei deutlich von einander unterschiedene Körper aus der Schmelze erhielten, wohingegen den ersteren das Verhalten ihres Produktes wenigstens die Vermuthung nahe legte, dass sie mit einem Gemenge mehrerer Körper operirten.

Um über die Richtigkeit der Folgerungen aus diesen Beobachtungen zu entscheiden, stellte es sich Chrustschoff einige Jahre später zur Aufgabe, wennmöglich eine Trennung der Sulfonsäuren selbst (bezw. ihrer Kalisalze) herbeizuführen[1]). Seine Versuche sind auch in sofern von Erfolg gekrönt gewesen, als durch sie erwiesen wurde, dass in der That mehrere Sulfonsäuren entstehen. Durch fraktionirtes Kristallisiren der Kalisalze erhielt Chrustschoff in überwiegender Menge ein relativ schwer lösliches Salz neben einem bei weitem leichter löslichen, beide in deutlichen Krystallen. Das erste ergab ein bei 108° schmelzendes Sulfamid, war also rein, der Schmelzpunkt des zweiten Amides zeigte jedoch keine Konstanz.

Da weitere Angaben über diesen Gegenstand bis jetzt nicht vorliegen, so sind wir (die vollständige Reinheit des angewandten Aethylbenzols vorausgesetzt) vor zwei Möglichkeiten gestellt:

Entweder enthielt das zweite Kalisalz noch etwas des ersteren — es bilden sich mithin beim Auflösen von Aethylbenzol in schwach rauchender Schwefelsäure zwei Sulfonsäuren (alsdann vermuthlich o- und p-Verbindung); oder das leichtlösliche Kalisalz umschloss noch ein drittes — die Sulfo-Gruppe tritt in alle drei möglichen Stellungen zur Alkylseitenkette! Was hiervon der Wahrheit entspricht, lässt sich selbst auf dem Wege der Wahrscheinlichkeit nicht entscheiden, solange als die analogen Vor-

[1]) Berichte. 1874. 1166.

gänge bei dem Toluol noch nicht in genügender Weise aufgeklärt sind.

Amido-Derivate des Aethylbenzols.

Näher bekannt sind das ortho- und das para-Amido-Aethylbenzol, während über die meta-Verbindung bis jetzt irgend welche Angaben fehlen.

Der nächstliegendste Weg zur Darstellung der beiden Körper, die Reduktion der entsprechenden Nitro-Verbindungen durch nascirenden Wasserstoff, wurde bereits von Beilstein und Kuhlberg[1]) im Anschluss an ihre Arbeiten über die Nitroäthylbenzole eingeschlagen und in späteren Untersuchungen von Pauksch[2]) ebenfalls verfolgt. Pauksch umging aber die zeitraubende und mit Verlusten verbundene Scheidung der Nitroäthylbenzole durch fraktionirte Destillation, indem er das Gemenge derselben reduzirte und die erhaltenen Basen in die Acetyl-Verbindungen überführte, welche sich nun ihrerseits auf Grund ihrer ungleichen Löslichkeit in Wasser leicht trennen liessen.

Alsdann verdanken wir Hoffmann[3]) und Benz[4]) die Mittheilung einiger anderer interessanter Bildungsweisen, welche jedoch nur das p-Amidoäthylbenzol betreffen. Erhitzt man salzsaures Aethylanilin in Autoklaven auf 300—330°, so findet nach Hoffmann's Angabe Umlagerung im Molekül statt und es resultirt

[1]) Annalen. 156. 208.
[2]) Ber. 1884. 767 und 2800.
[3]) Ibid. 1874. 527.
[4]) Ibid. 1882. 1647.

p-Amidoäthylbenzol. — Nach der von Benz empfohlenen Methode, welche sich vielleicht vor allen übrigen da empfehlen dürfte, wo es sich um Gewinnung grösserer Mengen von der Para-Verbindung handelt, erhält man diese beim Erhitzen von Aethylalkohol, Chlorzink und Anilin auf 280°. Zu minder günstiger Ausbeute führt die Anwendung von Aether an Stelle des Alkohols.

o-Amidoäthylbenzol[1])

$$C_6H_4 . C_2H_5 . NH_2$$
$$1 \quad 2$$

bildet eine an der Luft sich rasch färbende Flüssigkeit. Spec. Gew. b. 22° = 0,983. Siedep. 210—211°.

Das **salpetersaure Salz** krystallisirt in flachen unregelmässig 6-seitigen Krystallen, die in heissem Wasser sehr leicht löslich sind.

Die **Acetyl-Verbindung** schmilzt bei 110—112° und siedet bei 304—305°. Sie ist bei weitem löslicher in Wasser als das entsprechende Derivat der Para-Base.

Das **Benzoyl-o-Amidoäthylbenzol,** erhalten durch Erhitzen der Base mit Benzoylchlorid im Wasserbad, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kl. glänzenden Blättchen, die bei 147° schmelzen.

Acet-o-amidoäthylbenzol löst sich in conc. Schwefelsäure zu einer **Monosulfonsäure** auf, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt blendend weisse Krystallnadeln bildet. Salze wenig charakteristisch.

p-Amidoäthylbenzol[2])

$$C_6H_4 . C_2H_5 . NH_2$$
$$1 \quad 4$$

Helle, wasserklare Flüssigkeit, die sich aber wie die Ortho-Base an der Luft schnell bräunt, im Gegensatz zu

---

[1]) Beilstein und Kuhlberg. — Pauksch.

[2]) Dieselben.

jener hingegen bei — 8 bis — 10° zu einer blättrig-krystallinischen Masse erstarrt (p-Toluidin ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, o-T. nicht!). Schmilzt dann bei — 5°. Spec. Gew. bei 22° = 0,975. Siedep. 213—214°.

Das **salpetersaure Salz** krystallisirt in feinen weissen Nadeln oder Prismen; ist wenig löslich in kaltem Wasser.

Das **schwefelsaure Salz** bildet grosse, weisse glänzende Blätter.

Die **Acetyl-Verbindung** schmilzt bei 94° (B. u. K.); 94,5° (Benz) und siedet bei 315—317°. Sie krystallisirt in weissen 4-seitigen Blättern oder in feinen Nadeln von ausgezeichnetem Seidenglanz und ist sehr schwer löslich in Wasser.

Je nachdem man in starker Kälte entweder rauchende Salpetersäure der in Eisessig gelösten Acetyl-Verbindung zusetzt oder, unter Umkehrung der Operation, die letztere in die Säure einträgt, gelangt man einmal zu dem Mono-, im zweiten Falle zum Dinitro-Derivat.

Die freie Base des ersten, das

Nitro-p-amidoäthylbenzol

$$C_6H_3 . C_2H_5 . NH_2 . NO_2$$
$$1 \quad 4$$

bildet kleine gelbrothe Prismen, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen. Schmelzp. 45—47°.

Die **Acetyl-Verbindung** krystallisirt aus Petroläther in langen, hellgelben, seidenglänzenden Nadeln. Schmelzp. 45—47°.

Dinitro-p-amidoäthylbenzol

$$C_6H_2 . C_2H_5 . NH_2(NO_2)_2$$
$$1 \quad 4$$

krystallisirt in dunkelorangegelben Prismen, die bei 134—135° schmelzen. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger in Alkohol und Aether.

Die **Acet-Verbindung** bildet aus Alkohol krystallisirt, schwach gelb gefärbte, kreuzförmig gelagerte Nadeln, die bei 180—182° schmelzen.

Benzoyl-p-Amido-Aethylbenzol wie die correspondirende Verbindung des o-amidoäthylbenzols gewonnen, krystallisirt in breiten, langen Nadeln. Schmelzp. 151°.

Von Mainzer (Berichte 1883. 2020) und Pauksch ist auch die Einwirkung von $COCl_2$ und CS_2 auf die beiden Basen studirt und ist vornehmlich die p-Verbindung zum Aufbau einer ganzen Reihe von Derivaten verwendet worden. Auf diese Phenäthylharnstoffe, -sulfoharnstoffe, -senföle etc. etc. hier näher einzugehen, verbieten mir die Grenzen, welche ich mir für den Umfang der Arbeit habe ziehen müssen.

Aethylphenole.[1]

Wie bereits im Kapitel über die Sulfonsäuren des Aethylbenzols angeführt ist, unternahmen auf der einen Seite Fittig und Kiesow[2]), auf der anderen Beilstein und Kuhlberg[3]) 1870 fast gleichzeitig die Darstellung von Aethylphenol aus den Sulfonsäuren durch Kalischmelzung und vermochten die letzteren zwei deutlich

---

[1]) Vergl. Anhang z. I. Theil. III.

[2]) Annalen. 156. 251.

[3]) Ibid. 156. 211.

von einander unterschiedene Produkte nachzuweisen. Das erste Phenol war fest, zeigte einen Schmelzpunkt von 46° und siedete zwischen 214—215°, während das zweite, flüssig, schon bei 212° überging. Fittig und Kiesow stellten für den krystallisirbaren Körper den Schmelzpunkt auf 47—48°, den Siedepunkt auf 211° fest, sprachen den flüssigen hingegen als nicht nothwendig für ¡somer an, da sie die Bemerkung machten, dass das feste Produkt beim Zusammenbringen mit Wasser sofort flüssig wurde.

Hierzu bemerken jedoch Beilstein und Kuhlberg Folgendes: „Wir können dies vollkommen bestätigen. Destillirt man reines festes Aethylphenol mit Wasser, so erhält man ein flüssiges Destillat, das aber, selbst an freier Luft erstarrt, sobald der letzte Wassertropfen daraus abgedunstet ist. Flüssiges Aethylphenol konnte unter diesen Umständen nie zum Erstarren gebracht werden."

Jeder Zweifel, den man trotzdem noch an der Richtigkeit ihrer Beobachtungen hätte hegen können, wurde dann durch Chrustschoffs[1]) Arbeit beseitigt, welcher die gleichzeitige Bildung isomerer Sulfonsäuren konstatirte und durch Versuch nachwies, dass das feste Phenol sich von dem schwerstlöslichen Kalisalze herleite.

Entschieden war jedoch die flüssige Verbindung durch die feste noch stark verunreinigt, da Beilstein und Kuhlberg durch Behandlung der Phenole mit Natrium und Kohlensäure aus beiden eine gleichschmelzende Säure erhielten[2]).

Ende der siebenziger Jahre beobachtete Ciamician[3]) in den Produkten aus der Destillation des Ammoniakgummiharzes über Zinkstaub den ¡Methyläther

---

[1]) Berichte. 1874. 1166.
[2]) Zeitschrift f. Chemie. Neue Folge. V. 461.
[3]) Berichte. 1879. 1661.

eines Phenols, welches aus ersterem abgeschieden, sich als eine bei 220° siedende Flüssigkeit erwies. Die Analyse entsprach der Formel $C_8H_{10}O$ und Kalischmelze ergab Salicylsäure, wodurch dies Phenol als Aethylphenol und zwar als der Ortho-Reihe angehörig charakterisirt wurde. Einen wohl zweifellos hiermit identischen Körper erhielten Suida und Plohn[1]) durch Behandlung eines Gemenges von o- und p-Amidoäthylbenzol mit salpetriger Säure. Obwohl nämlich ihr Phenol bereits zwischen 206—208° überging, die Differenz in den Siedepunkten also eine recht erhebliche ist, so führte doch auch hier Oxydation auf demselben Wege zu Salicylsäure. (p-Aethylphenol war merkwürdigerweise garnicht gebildet.)

Weiteres literarisches Material über den Gegenstand entnehmen wir einer Originalmittheilung von Auer[2]) und einem Referat der „Jahresberichte" über eine Arbeit von Errera[3]). Beide liessen, unabhängig von einander, auf ein Gemenge von Phenol und Aethylakohol Chlorzink einwirken und erhielten so ein Gemisch isomerer Aethylphenole, in dem nach Errera die Para-Verbindung in hervorragender Menge vorhanden war. Leider gelang Keinem eine Trennung der Körper. Jedenfalls wäre schon die Feststellung des Aggregatzustandes der Para-Verbindung für die Kenntnis der Aethylphenole von grössster Bedeutung gewesen.

Es ist bisher ein als „Phlorol" bezeichneter Körper, welchen Hlasiwetz[4]) bereits 1858 als Produkt der Destillation von phloretinsaurem Barium mit Aetzkalk erhalten hatte, unerwähnt gelassen. Hlasiwetz hielt denselben für ein Xylenol, da die Analyse eine dem-

---

[1]) Wiener akadem. Ber. 1880. Abth. II. 245.
[2]) Berichte. 1884. 669.
[3]) Jahresber. 1884. 1005.
[4]) Annalen. 102. 166.

entsprechende Zusammensetzung ergeben hatte. Nachdem aber die Konstitution der Phloretinsäure festgestellt war, konnte man mit Recht annehmen, dass hier ein Aethylphenol vorgelegen habe. Dies ist in neuerer Zeit von Oliveri[1]) bestätigt, welcher die Arbeiten des vorgenannten Chemikers wiederholte; doch ist der gebildete Körper kein p-Aethylphenol, was nach der Zusammensetzung der Phloretinsäure zu vermuthen stand, sondern es entsteht durch Verschiebung einer Seitenkette o-Aethylphenol.

Wie aus diesem kurzen Ueberblick hervorgeht, ist als solches nur das o-Aethylphenol als bekannt anzusehen.

Lehnen wir uns jetzt, um uns über die übrigen beschriebenen Phenole einige Rechenschaft geben zu können, wiederum der Analogie zwischen Toluol und Aethylbenzol an!

Das erstere giebt, was mit Sicherheit festgestellt ist, bei der Behandlung mit Schwefelsäure neben wenig Ortho-, in vorwiegender Menge Parasulfonsäure. Demzufolge würde das feste Aethylphenol (B. und K., F. und K.) also der Para-Reihe angehören, da Chrustschoff bewiesen hat, dass das mit diesem korrespondirende Kalisalz in grösserer Quantität in dem Gemenge der sulfonsauren Salze vorhanden sei.

Dieser Annahme widerspricht in der That nichts! Denn dass Errera kein festes Produkt zu isoliren vermochte, wäre leicht dadurch zu erklären, dass das feste Phenol grosse Neigung zeigt in den beigemengten flüssigen Isomeren in Lösung zu bleiben, was in den Arbeiten von Beilstein und Kuhlberg seine Bestätigung findet.

Andererseits fehlen allerdings jede Beweise für die Richtigkeit der Annahme, ohne welche ja die heutige Wissenschaft keine Deutungen zulässt.

---

[1]) Jahresber. 1883. 927.

Wenn daher Errera sein p-Aethylphenol als identisch mit dem festen Phenol hinstellt und an anderer Stelle Baumann[1]) erwähnt, dass er „reines p-Aethylphenol durch Erhitzen von reinem p-äthylbenzolsulfonsaurem Barium mit Aetzkali" dargestellt habe (sein Phenol war fest und schmolz bei 46—47°), so ist dies wohl auf eine Berufung auf jene Analogie hinzuführen. Es ist mir wenigstens nicht gelungen in der chemischen Literatur irgend welche Angaben zu finden, welche die beiden Forscher zu obigen Bezeichnungen berechtigen könnten.

Aus ähnlichen, unzureichenden Gründen wird das von Beilstein und Kuhlberg erwähnte flüssige Phenol (welches möglicherweise gar mit einem dritten gemengt ist) als mit dem von Ciamician gefundenen identisch anzusehen sein.

o-Aethylphenol

$$C_6H_4 . \underset{1}{C_2H_5} . \underset{2}{OH}.$$

Schwach gelblich gefärbte, stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit, die sich am Licht rasch bräunt und bei — 18° noch nicht erstarrt. Spec. Gew. b. 12° = 1,0374. Siedep. 206—208° (corr. 210,78. Suiđa und Plohn); 210—212° (Oliveri); 220° (Ciamician, Hlasiwetz). Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schmutziggrüne Färbung, beim Erwärmen entsteht ein rothbrauner Niederschlag.

o-Aethylphenol löst sich leicht in conc. Schwefelsäure, eine **Mono-Sulfonsäure** bildend, welche in mikroskopischen, äusserst zerfliesslichen farblosen Nadeln krystallisirt. Das Bariumsalz bildet farblose, perlmutterglänzende Blättchen und ist wasserfrei.

---

[1]) Hoppe-Seilers Zeitschrift für physiolog. Chemie. 1880. 313.

Suida und Plohn erhielten beim Versetzen des Phenols mit überschüssigem Brom eine Flüssigkeit von der Formel $C_6H_3Br\begin{cases}OH\\C_2H_4Br\end{cases}$, die beim Erhitzen jedoch vollständig in Bromoxystyrol und Bromwasserstoff zerfiel.

Bei der von diesen Chemikern eingeschlagenen Darstellungsmethode des o-Aethylphenols entsteht als Nebenprodukt **Nitro-o-Aethylphenol**, ein gelbes zwischen 212—215° siedendes Oel, dessen Bariumsalz sich beim Erhitzen unter lebhafter Verpuffung zersetzt.

Behandelt man das Phenol in der Kälte mit rauchender Salpetersäure, so entsteht eine **Dinitro-Verbindung** als hellgelbes Oel. Auf Zusatz von Bleizuckerlösung zu derselben scheidet sich in Form eines orangegelben flockigen Niederschlages eine basische Bleiverbindung aus, die in hohem Grade explosiv ist. Die Barium-Verbindung dieses Nitrokörpers bildet hochgelbe Blättchen.

Der **Methyläther des o-Aethylphenols** ist ein stark lichtbrechendes, angenehm riechendes Oel. Siedep. 190—192° (Ciamician); 185° (Oliveri).

α-Aethylphenol

$C_6H_4 . C_2H_5 . OH.$
1 4

Entsteht durch Kalischmelze aus dem schwerlöslichen äthylbenzolsulfonsaur. Kalisalz (Vergl. unter Sulfonsäuren des Aethylbenzols, pag. 26). Es ist fest und bildet grosse farblose und durchsichtige prismatische Krystalle. Schmelzp. 46° (Beilstein und Kuhlberg); 46—47° (Baumann); 47—48° (Fittig und Kiesow). Siedep. 211° (F. und K.); 213—214° (B.); 214—215° (B. und K.).

Das **Bariumsalz der Sulfonsäure** krystallisirt wasserfrei und bildet mit überschüssigem Bariumhydroxyd

ein in Barytwasser ganz unlösliches Salz (analog der p-Kresolsulfonsäure).

Durch Behandeln von α-Aethylphenol mit überschüssigem Brom in der Kälte erhielten Fittig und Kiesow das **Tetrabromäthylphenol,** in Alkohol leicht lösliche Krystalle, die bei 105—106° schmelzen.

Die alkoholischen Mutterlaugen des Tetrabromäthylphenols enthielten noch einen zweiten Körper, ohne Zweifel ein **Tribromäthylphenol,** welches dünne, seidenartig glänzende Nadeln bildete. Schmelzp. bei 53,5—55°.

β-Aethylphenol

$C_6H_4 . C_2H_5 . OH . (1 . 2?)$.

Es bildet sich neben dem vorigen bei der Kalischmelze der Kalisalze aus dem Sulfonsäuregemenge, welches man durch Auflösen des Aethylbenzols in Schwefelsäure erhält. Ist flüssig. Siedep. 212°.

Ausser den angeführten Aethylphenolen wird noch ein

Phlorol

von der Formel $C_8H_{10}O$ als zu ihnen gehörig gerechnet.

Es ist von Sigel[1]) im Arnikaöl gefunden.

Gelbliche Flüssigkeit, die bei — 19° nur dickflüssig wird. Spec. Gew. b. 12° = 1,015. Siedep. 224—225°.

Der **Aethyläther** bildet ein klares farbloses Liquidum, welches sich jedoch an der Luft gelblich färbt. Spec. Gew. b. 18° = 0,9323. Siedep. 215—217°.

---

[1]) Annalen. 170. 354.

Aethylbenzoësäuren.

Nach dem Vorgange von Fittig hat man die drei Monocarboxyl-Derivate des Aethylbenzols, aus letzterem hervorgehend durch Vertretung von je einem Kernwasserstoffatom durch die Carboxyl-Gruppe, als Aethylbenzoësäuren bezeichnet.

Alle drei sind bekannt.

Die Meta- und Para-Säure sind durch beschränkte Oxydation aus den entsprechenden Diäthylbenzolen gewonnen, welche Methode bisher für die Ortho-Verbindung nicht in Anwendung gekommen ist.

o-Aethylbenzoësäure

$$\underset{1}{C_6H_4} . \underset{\ }{C_2H_5} . \underset{2}{CO_2H}$$

wurde zuerst von Gabriel und Michael[1]) erhalten durch Behandeln von Acetopheno-o-carbonsäure

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup COCH_3\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}\right)$$

und Phtalylessigsäure

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup CO\\ \diagdown CO\end{matrix}\!\!\diagup CH . CO_2H\right)$$

mit Jodwasserstoff.

Die Säure entsteht ferner nach Zincke und Frölich[2]) bei der Reduktion von o-Trichlorvinyl- und o-Dichlorbromvinylbenzoësäure

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}\diagup C_2Cl_3\\ \diagdown CO_2H\end{matrix} \text{ und } C_6H_4\begin{matrix}\diagup C_2Cl_2Br\\ \diagdown CO_2H\end{matrix}\right)$$

mittels Natriumamalgam und Wasser.

---

[1]) Berichte. 1877. 2206.

[2]) Ibid. 1887. 2056.

Sie krystallisirt in feinen, flachen, glänzenden Nadeln. Schmelzp. 62° (G. und M.); 68° (Z. und F.)

Das Silbersalz bildet lange feine Nadeln.

m-Aethylbenzoësäure

$C_6H_4 . C_2H_5 . CO_2H.$
1 3

Von Voswinkel[1]) beschrieben, der sie durch Oxydation von m-Diäthylbenzol mit verd. Salpetersäure erhielt.

Krystallisirt aus warmem Wasser oder verdünntem Weingeist in langen Nadeln, die bei 47° schmelzen.

Das Kalksalz + $4H_2O$ bildet glänzende büschelförmig vereinigte Nadeln.

p-Aethylbenzoësäure

$C_6H_4 . C_2H_5 . CO_2H.$
1 4

Fittig und König[2]) erhielten einen als p-Aethylbenzoësäure beschriebenen Körper durch Oxydation ihres p-Diäthylbenzols, welches seinerseits aus Bromäthylbenzol dargestellt war. Rufen wir uns kurz ins Gedächtnis zurück, dass sich beim Bromiren des Aethylbenzols zwei Produkte bilden, dass die Erkenntnis dieser Thatsache aber erst späteren Jahren vorbehalten war, so erklärt sich leicht, dass jene p-Aethylbenzoësäure in Wahrheit ein Gemenge von o- und p-Säure bildete.

Kekulé und Thorpe[3]), welche dasselbe Bromprodukt zu Grunde legten, um darauf durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure eine Säure aufzubauen,

[1]) Berichte. 1888. 2829.
[2]) Annalen. 144. 285.
[3]) Berichte. 1869. 421.

mussten daher zu gleichen Resultaten gelangen, demselben Irrthum verfallen.

In Uebereinstimmung geben übrigens die Beobachtungen von beiden Seiten den Schmelzpunkt der Säure zu 110—111° an.

Aschenbrandt[1]), welcher von reinem p-Diäthylbenzol ausging, fixirte dann später den Schmelzpunkt auf 112—113°.

Die Säure krystallisirt in lebhaft atlasglänzenden Blättern.

Salze der p-Aethylbenzoësäure.

Kalksalz $+3H_2O$. Farblose Nadeln, schwerlöslich in Wasser.

Bariumsalz $+2H_2O$. Dünne perlmutterglänzende Blättchen.

Strontiumsalz bildet kl. Bättchen.

Mononitro-p-Aethylbenzoësäure

$C_6H_3 . C_2H_5 . CO_2H . NO_2$
1 4 ?

bildet sich beim Eintragen der Para-Säure in rauchende Salpetersäure. Lange feine glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp. 155—156°.

Salze der Mononitro-p-Aethylbenzoësäure.

Bariumsalz $+4H_2O$. Mikroskopisch kleine Blätter.

Kalksalz $+2H_2O$. Breite Nadeln.

Strontiumsalz $+4H_2O$. Kleine glänzende Blätter.

Alle drei Salze sind schwerlöslich in Wasser, leicht die beiden folgenden.

---

[1]) Annalen. 216. 220.

Natriumsalz $+2H_2O$. Schöne glänzende Blätter.
Kaliumsalz $+2H_2O$. Seideglänzende lange Nadeln.

Sulfamin-p-Aethylbenzoësäure[1])

$$C_6H_3 . C_2H_5 . CO_2H . SO_2NH_2$$
$$1 \quad 4 \quad ?$$

bildet lange Nadeln, die unter beginnender Zersetzung bei 261—262° schmelzen.

Eine

Aethylchlorbenzoësäure[2])

$$C_6H_3 . C_2H_5 . CO_2H . Cl$$

unbekannter Konstitution erhielt Istrati durch Oxydation eines Gemenges von Chlordiäthylbenzolen. Schmelzp. 115°.

Von Oxysäuren sind zwei beschrieben, welche durch Behandeln der Aethylphenole mit Natrium und Kohlensäure dargestellt wurden.

o-Aethylphenolcarbonsäure[3])

$$C_6H_3 . C_2H_5 . CO_2H . OH.$$
$$1 \quad ? \quad 2$$

Krystallisirt in borstigen Nadeln. Schmelzp. 112°.

α-Aethylphenolcarbonsäure[4])

$$C_6H_3 . C_2H_5 . CO_2H . OH.$$

Aus festem Phenol erhalten[5]). Schmelzp. 118—120°. Eisenchlorid erzeugt Violettfärbung.

---

[1]) Remsen und Noyes. Ber. 1882. 2911.

[2]) Annal. de chim. et de physique (VI), 6. 424.

[3]) Oliveri. Jahresber. 1883. 927.

[4]) Beilstein und Kuhlberg. Annal. 156. 213.

[5]) Vergl. Phenole, pag. 35 und Anhang z. I. Theil. III. Danach muss die Säure als $C_6H_3 . C_2H_5 . CO_2H . OH$ betrachtet werden.
$$1 \quad 3 \quad 4$$

Mag es gestattet sein, im Anschluss an diese Säuren kurz zusammenfassend die Beobachtungen zu besprechen, welche bisher bei der Oxydation der äthylirten Benzole gemacht sind.

Wenn wir heute den Satz aufstellen dürfen, dass längere Seitenketten der Benzolkohlenwasserstoffe bei der Oxydation zerstört werden bis auf das am Kern stehende C-Atom, welches carboxylbildend erhalten bleibt, dass ferner, unter Anwendung schwächerer Oxydationsmittel und unter Innehaltung gewisser Bedingungen, bei mehreren gleichzeitig vorhandenen Seitenketten die Oxydation auf einzelne beschränkt werden kann — so wissen wir, dass die Berechtigung hierfür in den eingehenden Untersuchungen von Fittig gerade am Aethyl- und Diäthylbenzol eine wesentliche Stütze gefunden hat. Und weiter haben uns die Arbeiten von Jacobsen[1]) über Triäthylbenzol und von Galle[2]) über Tetraäthylbenzol Gewissheit verschafft, dass dies, namentlich für die Konstitutionsbestimmung so werthvolle Verhalten der Homologen des Benzols von allen äthylirten Benzolen getheilt werden wird.

Welcher Art werden nun aber die Vorgänge sein, welche sich bei der Oxydation der C_2H_5-Gruppe abspielen?

Wird die dem Kern zunächst stehende CH_2-Gruppe oder die entferntere CH_3-Gruppe die zuerst angegriffene sein?

---

[1]) Ber. 1874. 1435.
[2]) Ibid. 1883. 1744.

Leider sind wir heute noch nicht in den Stand gesetzt, endgültig über diese Frage zu entscheiden. Die wenigen über den Gegenstand vorliegenden Beobachtungen sind sogar mehr dazu angethan die Fragen zu komplizieren, anstatt dieselben der Lösung näher zu führen.

Fittig hatte sich in seinen Abhandlungen über Oxydation des Aethylbenzols für die zweite Möglichkeit ausgesprochen, obwohl es ihm nicht gelungen war, die nach seiner Ansicht als intermediäres Produkt auftretende α-Toluylsäure[1]) zu fassen, wie er auch aus Diäthylbenzol nur Aethylbenzoësäure und Terephtalsäure erhielt. Ebenso waren Kekulé's Versuche[2]), aus Aethylbenzol einen Aldehyd $C_6H_5 . CH_2 . CHO$ zu gewinnen, vergebliche. Dennoch hat der Zufall uns mit zwei Körpern bekannt gemacht, deren Struktur die Fittig'sche Annahme als die richtige zu bestätigen scheint.

Der erste dieser Körper, durch Oxydation von s-Triäthylbenzol mit Chromsäuregemisch erhalten[3]), hat die Zusammensetzung

$$C_6H_3 \begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \\ CH_2 . CO_2H \end{cases}$$

und wurde von Friedel und Balsohn, seinen Entdeckern, mit Isophtalessigsäure bezeichnet.

Einen ähnlichen abnormen Fall der Oxydation beobachteten Allen und Underwood[4]) bei Behandlung von m-Diäthylbenzol mit demselben Oxydationsmittel. Sie bekamen eine Säure von der Formel

$$C_6H_4 \begin{cases} CO_2H \\ CH_2 . CO_2H. \end{cases}$$

---

[1]) Annalen. 133. 222. Möller und Strecker (Ibid. 113. 68) erhielten bei Oxydation von α-Toluylsäure neben Benzoësäure Benzaldehyd, dessen charakteristischen Geruch Fittig auch an seiner rohen Säure aus Aethylbenzol wahrnehmen konnte.

[2]) Vergl. Bulletin. 32. 615.

[3]) Bulletin. 34. 635.

[4]) Ibid. 40. 100.

Kurz vor Entdeckung des ersten dieser Körper waren aber Friedel und Balsohn[1]) unter Aufstellung ganz anderer Gesichtspunkte zu Resultaten gelangt, welche, mit ihren Voraussetzungen vollkommen im Einklang, dafür sprachen, dass die CH_2-Gruppe zuerst der Oxydation anheimfällt. Wie das Diphenylmethan zu Benzophenon führt, so schlossen sie, musste Aethylbenzol, gemässigter Oxydation unterworfen, Acetophenon ergeben.

In Eisessig gelöster Kohlenwasserstoff wurde mit zur vollständigen Oxydation unzureichender Menge Chromsäure (gleichfalls in Eisessig gelöst) behandelt. Neben viel Benzoësäure entstand in der That ein Körper, dessen Eigenschaften ihn vollkommen als das erwartete Keton charakterisirten.

Auch dieser Beobachtung steht eine zweite über einen analogen Oxydationsvorgang zur Seite. Istrati[2]) berichtet über ein Keton

$$C_6H_3\begin{cases}Cl\\COCH_3\\C_2H_5\end{cases}$$

welches er bei Oxydation von einem Gemenge isomerer Chlordiäthylbenzole mit Chromsäuregemisch erhielt.

Ist der letztbeschriebene Verlauf der Oxydation des Aethylradikals der normale, so wäre damit ein neuer Anhalt geschaffen für den früher von Popoff und Zincke[3]) aufgestellten Satz, dass die Seitenketten (von mindestens 2 C-Atomen) bei der Oxydation eine um ein C-Atom ärmere, fette Säure bildeten, dass also zwischen dem ersten und zweiten C-Atom Zerreissung der Kette stattfinde. Umgekehrt dürften die Beobachtungen der genannten Chemiker am Amylbenzol, welche eben zu

---

[1]) Bulletin. 32. 615.

[2]) Annal. de chim. et de physique (VI). 6. 420.

[3]) Vergl. Bulletin. 32. 615.

der citirten Annahme führten, für die Wahrscheinlichkeit sprechen, dass die CH_2-Gruppe zuerst oxydirt wird.

Weitere Forschungen allein werden Aufschluss geben können, ob die Widersprüche, welche diese Thatsachen in sich schliessen, nur scheinbare sind und ob die Bildung so verschiedenartiger Produkte sich vielleicht auf äussere Einflüsse oder auf Anordnung im Molekül wird zurückführen lassen.

II.

Diäthylbenzole

und

ihre Derivate.

Es ist bereits wiederholt darauf hingewiesen, dass Fittig das Produkt, welches er aus der Einwirkung von Brom (in Gegenwart von Jod) auf Aethylbenzol erhielt, als einheitlichen Körper betrachtete, während dasselbe, wie wir heute wissen, aus o- und p-Bromäthylbenzol bestand. Dieser Irrthum musste natürlich andere Unrichtigkeiten im Gefolge haben, als Fittig und König[1]) im Jahre 1867 eine erste Darstellung von Diäthylbenzol aus jenem Bromäthylbenzol, Bromäthyl und Natrium unternahmen: es resultirte ein Gemenge von o- und p-Diäthylbenzol anstatt des erwarteten reinen p-Diäthylbenzols. Dass die genannten Forscher auch jetzt nicht auf die Anwesenheit eines zweiten Körpers hingeführt wurden, ist abermals dem Umstand zuzuschreiben, dass sie sich zur Oxydation des Kohlenwasserstoffgemisches der Chromsäure bedienten, aus welchem Grunde sie erklärlicherweise nur Terephtalsäure erhalten konnten, da die o-Verbindung zerstört ward.

Auf einige weitere Bildungsweisen der Diäthylbenzole ist schon bei dem Aethylbenzol (bezw. in der Einleitung) hingewiesen und sollen deren Angaben hier nicht wiederholt werden, weil, wohl in vielen Fällen aus Mangel an genügendem Material, nähere Beschreibung fehlt. Uebereinstimmend bewegen sich die angeführten Siedepunktszahlen zwischen 175 und 185°.

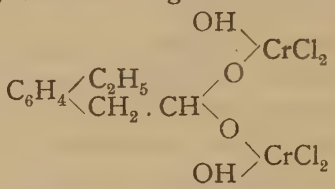
Neuerdings ist dann das Vorkommen von einem Diäthylbenzol oder einem Gemenge mehrerer im Kaukasi-

---

[1]) Annalen. 144. 285.

schen Erdöl von Markownikoff[1]) nachgewiesen und bilden sich endlich, wie Anschütz und Immendorf[2]) fanden, beim Kochen von Aethylbenzol mit Aluminiumchlorid m- und p-Diäthylbenzol, letzteres in der Hauptmenge.

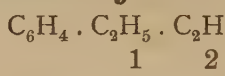
Auch die Diäthylbenzole gehen mit CrO_2Cl_2 Verbindungen ein[3]) von der allgemeinen Formel:



und sind diese Körper von besonderem Interesse, weil dieselben durch Wasser zersetzt, zu den noch nicht näher untersuchten Aldehyden

führen.

o-Diäthylbenzol



Voswinkel[4]) stellte diesen Kohlenwasserstoff aus o-Dichlorbenzol mittels der Fittig'schen Synthese dar. Da die Ausbeute nach seiner Angabe eine sehr schlechte war, so verfügte er nur über eine kleine Quantität, aus welchem Grunde denn auch die Anzahl der bekannten Derivate dieses Körpers gegen die der beiden übrigen Diäthylbenzole zurücksteht.

Das o-Diäthylbenzol ist eine farblose, bei -20^0 nur dick werdende Flüssigkeit, die bei 184—184,5 ^{0} siedet. Spec. Gew. = 0,8662 bei $\frac{18^0\ C.}{4^0\ C.}$

[1]) Annalen. 234. 100. 1886.
[2]) Berichte. 1885. 661.
[3]) Etard. Annal. de chimie et de physique (V). 22. 254.
[4]) Berichte. 1888. 3499.

Tetrabrom-o-Diäthylbenzol

$C_6 . C_2H_5 . C_2H_5 . Br_4$

krystallisirt aus Alkohol in farblosen, derben Prismen. Schmelzp. 64,5 °.

o-Diäthylbenzolsulfonsaures Barium

$(C_6H_3 . C_2H_5 . C_2H_5 . SO_3)_2 Ba + H_2O.$

Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich und bildet kleine centrisch geordnete Prismen.

o-Diäthylbenzolsulfamid

$C_6H_3 . C_2H_5 . C_2H_5 . SO_2NH_2.$

Farblose, rhombische Tafeln, bei 119 ° schmelzend.

m-Diäthylbenzol

$C_6H_4 . \underset{1}{C_2H_5} . \underset{3}{C_2H_5}.$

Bei der Friedel-Crafts'schen Synthese bilden sich, wie Voswinkel[1]) nachgewiesen, m- und p-Diäthylbenzol, ersteres in vorwiegender Menge. (Wiederum ein Analogon zu den Methylbenzolen!)

Allen und Underwood[2]) behandelten die Bariumsalze der Sulfonsäuren mit Alkohol und sprengten aus dem leichtlöslichsten den Kohlenwasserstoff ab, welcher bei 176—179 ° siedete. Obwohl Oxydation nur Isophtalsäure ergab, so lässt doch der Siedepunkt darauf schliessen, dass nicht reines m-Diäthylbenzol vorlag.

Der aus dem Amid der Sulfonsäure abgesprengte Kohlenwasserstoff geht bei 181—182 ° über. Er bildet

---

[1]) Berichte. 1888. 2829. — Vergl. II. Theil.

[2]) Bulletin. 40. 100. 1883.

eine farblose Flüssigkeit, die bei — 20 ° dicklich wird, aber nicht erstarrt. Spec. Gew. = 0,8602 bei $\frac{20°}{4°}$ C.

Tetrachlor-m-Diäthylbenzol [1])

$C_6 . C_2H_5 . C_2H_5 . Cl_4$.

Fest. Krystallisirt aus Gemisch von Alkohol und Benzol in Prismen. Spec. Gew. b. 15 ° = 1,431. Schmelzp. 45 °. Siedep. 290 °.

Monobrom-m-Diäthylbenzol

$C_6H_3 . C_2H_5 . C_2H_5 . Br$.

Oelige Flüssigkeit, bei ca. 238 ° siedend.

Tetrabrom-m-Diäthylbenzol

$C_6 . C_2H_5 . C_2H_5 . Br_4$.

Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen. Schmelzp. 74 °.

Mononitro-m-Diäthylbenzol

$C_6H_3 . C_2H_5 . C_2H_5 . NO_2$.

Durch Eintragen des Kohlenwasserstoffs in kaltgehaltene rauchende Salpetersäure gewonnen; bildet eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die zwischen 280—285 ° unter beginnender Zersetzung übergeht.

Trinitro-m-Diäthylbenzol

$C_6H . C_2H_5 . C_2H_5 (NO_2)_3$

entsteht bei Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf den Kohlenwasserstoff. Krystallisirt aus Petroläther in kurzen, derben gelben Prismen, die bei 62 ° schmelzen.

Durch Behandeln des Mononitro-m-Diäthylbenzols mit Eisen und Essigsäure entsteht das

---

[1]) Annales de chimie et de physique (VI). 6. 500.

Amido-m-Diäthylbenzol

$C_6H_3 . C_2H_5 . C_2H_5 . NH_2$

eine farblose, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Flüssigkeit. Siedep. 249°.

Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in sehr langen, wasserfreien Nadeln.

Das Acetylderivat schmilzt bei 104° und bildet farblose Nadeln[1]).

Salze der m-Diäthylbenzolsulfonsäure.

Bariumsalz $+ 3H_2O$[2]). Derbe Prismen, zu halbkugligen Gruppen vereinigt.

Kupfersalz $+ 4H_2O$. Atlasglänzende hellblaue Blätter.

Kaliumsalz $+ H_2O$. Quadratische Tafeln.

m-Diäthylbenzolsulfamid

$C_6H_3 . C_2H_5 . C_2H_5 . SO_2NH_2$

krystallisirt aus verdünntem Weingeist in langen, flachen Nadeln, die bei 101—102° schmelzen.

Kalischmelze des sulfonsauren Kalisalzes ergab ein flüssiges, in der Kälte nicht erstarrendes und bei 225° siedendes Phenol:

m-Diäthylphenol

$C_6H_3 . C_2H_5 . C_2H_5 . OH.$

Ist wenig löslich in Wasser. Diese Lösung giebt mit Eisenchlorid blauviolette Färbung, die auf Alkoholzusatz in Grün übergeht.

p-Diäthylbenzol

$C_6H_4 . C_2H_5 . C_2H_5.$
$\quad\quad 1 \quad\quad 4$

Notorisch reines p-Diäthylbenzol stellte zuerst Aschenbrandt[1]) dar, ebenfalls wie Fittig und König

[1]) Vergl. II. Theil.
[2]) Annalen. 216. 211.

nach Fittig's Synthese, ging hierbei jedoch von krystallisirtem p-Dibrombenzol (Schmelzp. 89 °) aus, welches er mit Jodäthyl und Natrium behandelte.

Der so gewonnene Kohlenwasserstoff siedete konstant bei 181—182 °.

Voswinkel[1]), der sich ebenfalls mit diesem Kohlenwasserstoff beschäftigte und einige Derivate desselben herstellte, beschreibt ihn als eine angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 182—183 ° siedet. Spec. Gew. = 0,8622 bei $\frac{18°}{4°}$ C. Wird wie die vorigen bei — 20 ° nur dickflüssig, ohne zu erstarren.

Tetrabrom-p-Diäthylbenzol

$C_6 . C_2H_5 . C_2H_5 . Br_4$

bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, Nadeln, deren Schmelzp. bei 112 ° liegt.

Nitro-p-Diäthylbenzol

$C_6H_3 . C_2H_5 . C_2H_5 . NO_2$

hellbraune, schwere Flüssigkeit, welche bei 155 ° und 23 mm Druck unter theilweiser Zersetzung siedet.

Trinitro-p-Diäthylbenzol

$C_6H . C_2H_5 . C_2H_5 . (NO_2)_3$.

Schwere, gelbgefärbte, explosive Flüssigkeit, die bei — 20 ° nicht erstarrt.

p-Diäthylbenzolsulfonsäure

$C_6H_3 . C_2H_5 . C_2H_5 . SO_3H$.

Dickliche Flüssigkeit, die auch in Kältemischung nicht erstarrt (Fittig und König erhielten ihr Säuregemenge aus Wasser in farblosen, an der Luft zerfliesslichen Blättchen).

---

[1]) Berichte. 1889. 315.

Salze der p-Diäthylbenzolsulfonsäure.

Bariumsalz + $4H_2O$. Lebhaft perlmutterglänzende Blätter. Leicht löslich in Wasser.

Kupfersalz + $6H_2O$. Schwach blaugrüne, glänzende Tafeln.

Bleisalz + $3H_2O$. Weisse, glänzende Blätter.

Kaliumsalz + $3^1/_2H_2O$. Grosse perlmutterglänzende Blätter.

Silbersalz. Schön glänzende Tafeln.

Ammoniumsalz. Platte Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser.

Strontiumsalz + $4H_2O$. Grosse glänzende Blätter.

Kalksalz + $5H_2O$. Kleine Blätter.

Natriumsalz. Sehr grosse Blätter.

Quecksilbersalz. Kleine Blättchen.

Nickelsalz + $5H_2O$. Schön grüne Blätter oder derbe Tafeln.

Kobaltsalz + $5H_2O$. Rothe Tafeln.

Magnesiumsalz. Prismatische Krystalle. Schwerer löslich in Wasser als die Salze der übrigen Erdalkalien.

p-Diäthylbenzolsulfamid

$C_6H_3 . C_2H_5 . C_2H_5 . SO_2NH_2$

ist von Remsen und Noyes[1]) beschrieben als in Form von schmalen Blättchen krystallisirend. Schmelzp. 97,5 (corrig.); 86° (V.)

Amido-p-Diäthylbenzol

$C_6H_3 . C_2H_5 . C_2H_5 . NH_2$

hellgelbe Flüssigkeit von schwach alkalischer Reaction, welche unter 20 mm Druck bei 140—142° siedet.

Das salzsaure Salz krystallisirt aus Wasser in langen, verfilzten, farblosen Nadeln.

Das Acetyl-Derivat bildet farblose Blättchen (aus verd. Alkohol), die bei 90° schmelzen.

---

[1]) Berichte. 1882. 2911.

p-Diäthylphenol

$C_6H_3 . C_2H_5 . C_2H_5 . OH$

bildet eine gelbliche in der Kälte nicht erstarrende Flüssigkeit. Siedep. bei 126—127 ° (17 mm. Druck).

p-Diäthylthiophenol

$C_6H_3 . C_2H_5 . C_2H_5 . SH$

geht bei 113 ° und 18 mm Druck als fast farblose, unangenehm knoblauchartig riechende Flüssigkeit über.

Chlordiäthylbenzole [1]

$C_6H_3 . C_2H_5 . C_2H_5 . Cl.$

Gemenge von Isomeren. Sehr bewegliche Flüssigkeit. Spec. Gew. b. 0 ° = 1,036. Siedet zwischen 215—225 °.

p-Dichlordiäthylbenzole [2]

$C_6H_2 . C_2H_5 . C_2H_5 . \underset{1}{Cl} . \underset{4}{Cl}.$

Gemenge von Isomeren. Spec. Gew. b. 0 ° = 1,179. Siedep. 244—250 °.

Trichlordiäthylbenzole [3]

$C_6H . C_2H_5 . C_2H_5 . \underset{1}{Cl} . \underset{2}{Cl} . \underset{4}{Cl}.$

Gemenge. Fett-flüssig. Spec. Gew. b. 0 ° = 1,305. Siedet von 268—273 °.

Diäthylbenzoësäure

von Zagoumenny[4]) dargestellt aus Diäthylcarbobenzoësäure, welche er mit Aetzkali erhitzte. Oelige Flüssigkeit.

---

[1]) Annales de chimie et de physique (VI). 6. 413.

[2]) Ibid. 482.

[3]) Ibid. 491.

[4]) Annalen. 184. 171.

III.

Triäthylbenzole

und

ihre Derivate.

Unsere Kenntnis von diesen Körpern ist eine äusserst beschränkte, da die einschlägige chemische Literatur uns ersehen lässt, dass bisher nur ein einziges der drei durch die Theorie vorgesehenen Isomeren in reinem Zustande vorgelegen hat[1]).

Es ist dies das s-Triäthylbenzol, von Jacobsen[2]) durch Kondensation von Methyläthylketon mit Schwefelsäure dargestellt.

Diese Bildung beansprucht ein grösseres Interesse, weil durch sie die damals noch so grosse Kluft zwischen den Körpern der Fettreihe und den aromatischen Verbindungen in gleicher Weise wie durch die Mesitylenbildung aus Aceton überbrückt wurde, und mag es daher gestattet sein, näher auf die Theorie dieser Umwandlung einzugehen als es vielleicht der Rahmen der vorliegenden Zusammenstellung erlaubt.

Auf der Baeyer'schen Hypothese über die Entstehung des Mesitylens aus Aceton fussend, deduzirte Jacobsen in folgender Weise:

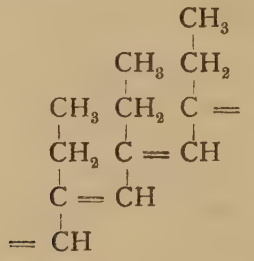
Die Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n-6} aus höheren Ketonen ist in zwiefacher Weise konstruirbar, vorausgesetzt, dass in allen Fällen „der in Form von Wasser austretende Wasserstoff sich von solchen Kohlenstoffatomen trennt, die in dem betreffenden Keton der Carboxylgruppe benachbart sind."

---

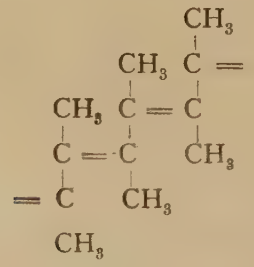
[1]) Vergl. II. Theil.

[2]) Berichte. 1874. 1435.

Als erste Möglichkeit ergiebt sich nun, „dass hierbei ausschliesslich die Endgruppe CH_3 solcher Wasserstoffausgabe fähig ist. In diesem Falle ist die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe nur aus solchen Ketonen zu erwarten, welche wenigstens an einer Seite des Carbonyls nur die Methyl-Gruppe enthalten. Die entstehenden Kohlenwasserstoffe werden dann 3 symmetrisch gelegene Seitenketten, nämlich dreimal das kohlenstoffreichere Alkoholradikal des Ketons enthalten müssen. Auf diese Weise kann z. B. aus dem Methyläthylketon Triäthylbenzol entstehen:



Andererseits wäre auch eine solche Kondensation höherer Ketone nicht undenkbar, bei welcher aus einer dem Carbonyl benachbarten Zwischengruppe CH_2 der Wasserstoff austräte. Dann wäre die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe nicht auf Methyl-Ketone beschränkt und zwar würden Kohlenwasserstoffe mit sechs gleichartigen oder abwechselnd gleichartigen Seitenketten, aus dem Methyläthylketon z. B. Hexamethylbenzol entstehen können:



Endlich wird auch, welche Kondensationsweise auch die thatsächlich richtige sein mag, die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit ungleichartigen Seitenketten dadurch ermöglicht, dass, bei Anwendung eines Gemenges von zwei oder drei verschiedenen Ketonen, diese sich gemeinsam an der Kondensation zu einem Kohlenwasserstoffmolekül betheiligen können."

Jacobsen entschied sich dafür die Kondensation in letzterer komplizirter Weise zu erzielen, indem er ein Gemenge von Dimethyl- und Methyläthylketon mit Schwefelsäure behandelte.

Seine Versuche erwiesen nun eklatant, dass die Reaktion ausschliesslich im Sinne des ersten Schemas verläuft. Die Trennung der gebildeten Kohlenwasserstoffe ergab in vorwiegender Menge Dimethyläthyl- und Methyldiäthylbenzol neben einer kleinen Quantität Triäthylbenzol. Die gleichzeitige Bildung dieser Kohlenwasserstoffe, sowie Oxydation des Triäthylbenzols zu Trimesinsäure lassen keinen Zweifel darüber, dass hier s-Triäthylbenzol vorlag. Der Versuch grössere Mengen des Körpers durch Kondensation von möglichst reinem Methyläthylketon zu gewinnen, führte merkwürdigerweise zu sehr schlechten Resultaten.

Somit war Jacobsen leider gezwungen sich auf die Konstitutionsbestimmung des Körpers zu beschränken, ohne seine Eigenschaften genauer studiren, geschweige denn etwa Derivate aus demselben darstellen zu können.

Balsohn[1]) war der erste, der über grössere Mengen von Triäthylbenzol verfügte. Durch die von ihm vollzogene Synthese äthylirter Benzole (mittels Einleiten von Aethylen in Benzol bei Gegenwart von Al_2Cl_6) gelangte er in den Besitz einer Quantität eines zwischen 214—218 ° siedenden Kohlenwasserstoffs und konstatirte in

[1]) Bulletin. 31. 541.

Gemeinschaft mit Friedel[1]), dass Oxydation desselben zu Trimesinsäure führe, also s-Triäthylbenzol zugegen sei. Es war jedoch immerhin hiermit noch nicht ausser Frage gestellt, ob nicht gleichzeitig in geringerer Menge ein Isomeres entstanden sei.

Die Erfahrungen, welche bei der Synthese (nach Friedel-Crafts) der methylirten Benzole gemacht sind, lassen es jedenfalls als sehr wahrscheinlich erscheinen, dass jenes der Fall ist und dass alsdann der fragliche Kohlenwasserstoff dem Pseudocumol entsprechend konstituirt ist[2]).

Monochlortriäthylbenzole[3])

$C_6H_2 . (C_2H_5)_3 . Cl.$

Flüssiges Gemenge, ziemlich beweglich und flüchtig. Spec. Gew. b. 8 ° = 1,028. Siedet zwischen 235—260 °.

p-Dichlortriäthylbenzol[4])

$C_6H . C_2H_5 . C_2H_5 . C_2H_5 . Cl . Cl.$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad 1 \quad 4$

Flüssig. Spec. Gew. b. 0 ° = 1,131. Siedep. 270—276 °.

Nitro-p-Dichlortriäthylbenzol[5])

$C_6 . C_2H_5 . C_2H_5 . C_2H_5 . Cl . Cl . NO_2.$
$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad 1 \quad 4$

Fester Körper. Schmelzpunkt: 20 °. Siedet unter partieller Zersetzung bei 310—315 °.

Trichlortriäthylbenzol[6])

$C_6 . C_2H_5 . C_2H_5 . C_2H_5 . Cl . Cl . Cl.$
$\qquad\quad 3 \qquad 5 \qquad 6 \qquad 1 \quad 2 \quad 4$

Flüssig. Spec. Gew. b. 0 ° = 1,240. Siedep. 290—300 °.

---

[1]) Bulletin. 34. 635. Vergl. auch: Diese Zusammenstellungen pag. 42.
[2]) Vergl. II. Theil.
[3]) Annales de chimie et de physique (VI). 6. 425.
[4]) Ibid. 483.
[5]) Ibid. 485.
[6]) Ibid. 493.

IV.

Tetraäthylbenzole

und

ihre Derivate.

Bei der Methode von Friedel und Crafts, der einzigen, welche bisher zu der Darstellung der Tetraäthylbenzole in Anwendung gekommen ist, bilden sich, wie Jacobsen[1]) nachgewiesen hat, mit Sicherheit zwei von den drei möglichen Isomeren: das symmetrische (1.2.4.5) und das benachbarte (1.2.3.4). Die unsymmetrische Verbindung tritt nach Angabe des genannten Forschers hierbei anscheinend ebenfalls auf, konnte von ihm aber nicht isolirt werden.

Galle[2]) hatte schon 1883 die Synthese in der Weise unternommen, dass er Benzol, Aluminiumchlorid und Bromäthyl in der Siedehitze des Wassers aufeinander einwirken liess, und dabei in wesentlicher Menge ein Tetraäthylbenzol erhalten, welches bei der vollständigen Oxydation durch Kaliumpermanganat Prehnitsäure lieferte. Nach der später von Jacobsen ermittelten Konstitution der Prehnitsäure musste danach jener Kohlenwasserstoff das benachbarte Tetraäthylbenzol sein.

Dies musste befremdlich erscheinen, da das Prehnitol unter ähnlichen Verhältnissen bislang nicht beobachtet ist. Allerdings waren hier zwei Umstände zu berücksichtigen, welche auf die Bildung einer so konstituirten Verbindung von Einfluss sein konnten.

Erstens hatte Galle unter Anwendung ziemlich hoher Wärmegrade operirt; dann hatte er den rohen Kohlen-

---

[1]) Berichte. 1888. 2819.

[2]) Ibid. 1883. 1744.

wasserstoff mit erwärmter schwachrauchender Schwefelsäure behandelt — es lag also die Vermuthung nahe, dass ursprünglich ein dem Durol entsprechender Körper vorgelegen habe, welcher wie dieses durch die Säure eine Spaltung erfuhr.

Um hierüber aufzuklären, unternahm Jacobsen eine abermalige Darstellung von Tetraäthylbenzol, vermied jetzt aber die Temperatur über den Siedepunkt des Bromäthyls zu steigern und löste den rohen Kohlenwasserstoff in Schwefelsäurechlorhydrin bei 0°.

Unter Anwendung dieser Kautelen war es denn Jacobsen leicht nachzuweisen, dass sich auch bei niederer Temperatur die benachbarte Verbindung bildet, nebenher jedoch und zwar in der Hauptmenge symmetrisches Tetraäthylbenzol entsteht.

Symmetrisches Tetraäthylbenzol.

$$C_6H_2 . C_2H_5 . C_2H_5 . C_2H_5 . C_2H_5.$$
$$1 \quad 2 \quad 4 \quad 5$$

Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt es in der Kälte zu einer harten Krystallmasse von blättrigem Gefüge, welche bei +13° schmilzt. Siedep. 250° (Th. i. D.).

Der Kohlenwasserstoff wird von kalter oder warmer gewöhnlicher Schwefelsäure kaum angegriffen. Fügt man rauchende Schwefelsäure bis zur Lösung hinzu und lässt einige Zeit stehen, so tritt zwar eine Veränderung ein, aber ohne dass Hexaäthylbenzol abgeschieden würde. Sein Verhalten ist hier also ein anderes als das des Durols. Aus der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure gehen nur flüssige oder weiche, harzige Produkte hervor.

Dichlortetraäthylbenzol[1])

$C_6 . (C_2H_5)_4 . Cl_2$.

Oelige Flüssigkeit. Auch bei 0 ° nicht fest. Spec. Gew. bei 0 ° = 1,129. Siedep. 296 °.

Dibromtetraäthylbenzol

$C_6 . (C_2H_5)_4 . Br_2$.

Es krystallisirt aus heissem Alkohol in langen dünnen Prismen. Schmelzp. 112,5 °.

Salze der Tetraäthylbenzolsulfonsäure.

Natriumsalz + $4H_2O$. Krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in sehr grossen, perlmutterglänzenden Blättern, aus der alkoholischen in derben, durchsichtigen anscheinend quadratischen Tafeln oder in Würfeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Bariumsalz + $9H_2O$. Selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich. Scheidet sich aus viel heissem Wasser in dünnen Blättchen aus.

Tetraäthylbenzolsulfamid

$C_6H . (C_2H_5)_4 . SO_2NH_2$

krystallisirt aus heissem verdünnten Weingeist in rhombischen Blättern, die bei 122 ° schmelzen.

Benachbartes Tetraäthylbenzol

$C_6H_2 . C_2H_5 . C_2H_5 . C_2H_5 . C_2H_5$.
1 2 3 4

Der Kohlenwasserstoff ist flüssig, wird auch, im Gegensatz zu vorigem, bei — 20 ° nicht fest und siedet bei 251 ° (Galle); 254 ° (Jacobsen).

[1]) Annales de chimie et de physique (VI). 6. 485.

Monobromtetraäthylbenzol

$C_6H \cdot (C_2H_5)_4 \cdot Br.$

Farblose Flüssigkeit. Siedep. 284 °.

Dibromtetraäthylbenzol

$C_6 \cdot (C_2H_5)_4 \cdot Br_2.$

Bildet farblose Prismen, die sich selbst in siedendem Alkohol schwierig lösen. Schmelzp. 74,5 ° (Galle); 77 ° (Jacobsen).

Der Siedepunkt liegt über 330 °. Beim Sieden tritt theilweise Zersetzung ein.

Dinitrotetraäthylbenzol

$C_6 \cdot (C_2H_5)_4 \cdot (NO_2)_2$

krystallisirt aus Alkohol in gut ausgebildeten, schwach citronengelb gefärbten, durchsichtigen, rhombischen Säulen, welche bei 115 ° schmelzen.

Tetraäthylbenzolsulfonsäure

$C_6H \cdot (C_2H_5)_4 \cdot SO_3H.$

Seidenglänzende quadratische Blättchen oder lange feine Nadeln.

Salze der Tetraäthylbenzolsulfonsäure.

Bariumsalz $+ 6H_2O$. In Wasser schwer lösliche, farblose, flache Prismen.

Kupfersalz $+ 8H_2O$. Lichtblaue, atlasglänzende Blätter.

Kadmiumsalz $+ 7H_2O$. Grosse durchsichtige, sehr flache Prismen.

Natriumsalz $+ 5H_2O$. Atlasglänzende, mikroskopische, quadratische Blättchen mit zum Theil scharf abgestumpften Ecken. Verwittert an der Luft.

Tetraäthylbenzolsulfamid

$C_6H \cdot (C_2H_5)_4 \cdot SO_2NH_2$

krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Schuppen; aus stark verdünntem Alkohol in grossen derben monoklinen Prismen. Schmelzp. 104—105 ° (Galle); 107 ° (Jacobsen).

Chlortetraäthylbenzole [1])

$C_6H \cdot (C_2H_5)_4 \cdot Cl$.

Gemenge isomerer Verbindungen. Flüssig. Siedep. 268—280 °. Spec. Gew. bei 0 ° = 1,022.

---

[1]) Istrati, Annales de chimie et de physique (VI). 6. 427.

V.

Pentaäthylbenzol

und

seine Derivate.

Pentaäthylbenzol.

$C_6H \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5$.

Das von Jacobsen vor einigen Jahren aufgedeckte merkwürdige Verhalten des Pentamethylbenzols der Schwefelsäure gegenüber veranlasste denselben Forscher in jüngster Zeit, auch das Pentaäthylbenzol einem eingehenden Studium zu unterwerfen[1]), um an ihm, wenn möglich, ein Gleiches oder Aehnliches feststellen zu können. Der Kohlenwasserstoff war ohnedies unbekannt und versprach seine Untersuchung interessante Resultate.

Lässt uns hier die oft angeführte Analogie zwischen den methylirten und äthylirten Benzolen nun im Stich oder wird sie abermals bestätigt?

Auf den ersten Blick scheint wirklich eine Ausnahme vorzuliegen: Während Pentamethylbenzol, nur einige Tage in Berührung mit conc. Schwefelsäure, in Hexa- und Tetramethylbenzol gespalten wird, bleibt das Pentaäthylbenzol selbst bei wochenlangem beständigem Schütteln mit der Säure vollkommen unangegriffen. Jacobsen's dankenswerthe Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass unter Anbringung einer kleinen Modifikation auch bei dem Aethylkohlenwasserstoff derselbe Effekt erreicht wird.

Es vernothwendigt sich nämlich hier nur ein Zusatz von rauchender Schwefelsäure, um die Differenzirung

---

[1]) Berichte. 1888. 2814.

zu bewirken. Der Prozess verläuft nicht ganz so glatt wie beim Pentamethylbenzol, weil die rauchende Schwefelsäure unter Bildung harziger Nebenprodukte zersetzend auf das entstehende Hexaäthylbenzol einwirkt — im Grundprincip ist der Vorgang jedoch derselbe: es entsteht auf der einen Seite Hexaäthylbenzol, auf der anderen benachbartes Tetraäthylbenzol (bezw. dessen Sulfonsäure).

Pentaäthylbenzol stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein etwas dickflüssiges Oel vom spec. Gew. = 0,8985 bei 19 ° dar und siedet bei 277 ° (Th. i. D.). Beim Abkühlen auf — 15 bis — 20 ° tritt kein Erstarren ein, was bei diesem so hochäthylirten Körper merkwürdig erscheinen mag. Vielleicht zeigt der Kohlenwasserstoff nach Jacobsen's Ansicht jedoch nur grosse Neigung zur Ueberschmelzung.

Chlorpentaäthylbenzol[1])

$C_6(C_2H_5)_5 . Cl.$

Ziemlich bewegliche Flüssigkeit. Spec. Gew. bei 0 ° = 1,065. Siedep. 290—295 °.

Brompentaäthylbenzol

$C_6 . (C_2H_5)_5 . Br.$

Lange spiessige Nadeln (aus Weingeist), die bei 47,5 ° schmelzen. Siedep. ca. 315 °.

Beim Eintragen des Kohlenwasserstoffes in Schwefelsäurechlorhydrin bildet sich neben dem Sulfochlorid (welches weiter in Sulfonsäure, bezw. deren Salze, umgewandelt werden kann), auch das

---

[1]) Istrati, Annales de chimie et de physique (VI). 6. 428.

Sulfon des Pentaäthylbenzols

$$C_6 \cdot (C_2H_5)_5 \diagdown SO_2.$$
$$C_6 \cdot (C_2H_5)_5 \diagup$$

Es krystallisirt aus alkoholhaltigem Petroläther in sehr grossen, durchsichtigen, glasglänzenden, sechsseitigen Prismen. Schmelzp. 76 °.

Salze der Pentaäthylbenzolsulfonsäure.

Bariumsalz $+ 9H_2O$. Löst sich selbst in siedendem Wasser schwer und krystallisirt daraus in zarten, irisirenden, rhombischen Blättern.

Kaliumsalz $+ 2H_2O$. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Aus ersterem ausgeschieden bildet es dünne, rhombische oder sechsseitige Blätter, während die Krystallisation aus Weingeist in feinen Prismen erfolgt.

Natriumsalz $+ 4H_2O$. Löslichkeit in Wasser und Alkohol wie bei vorigem. Dünne perlmutterglänzende Blätter (aus H_2O). Aus Alkohol (90%-ig) scheidet es sich anfangs wasserfrei in Form von Büscheln feiner Nadeln aus, wandelt sich aber unter der Flüssigkeit in kurzer Zeit in derbe, durchsichtige, 6-seitige Tafeln um und enthält dann 4 Mol. Wasser.

Ammoniumsalz $+ H_2O$. Grosse, dünne, rhombische oder 6-seitige Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Beim Schütteln der festen Salze mit kalter conc. Schwefelsäure wird, wie aus der Sulfonsäure des Pentamethylbenzols, der Kohlenwasserstoff abgeschieden.

VI.

Hexaäthylbenzol.

Hexaäthylbenzol

$C_6 . C_2H_5 . C_2H_5 . C_2H_5 . C_2H_5 . C_2H_5 . C_2H_5$.

Dieses Kohlenwasserstoffs, welcher mit einiger Ausführlichkeit zuerst von Galle[1]) im hiesigen Laboratorium untersucht ist, war bereits früher von drei amerikanischen Chemikern, Albright, Morgan und Woolworth[2]), Erwähnung gethan. Sie waren zur Darstellung von Benzol, Chloräthyl und Aluminiumchlorid ausgegangen und hatten aus dem Kohlenwasserstoffgemenge, welches zwischen 215—286 ° überging, einen festen Körper isolirt, dessen Schmelz- und Siedepunkt von ihnen zu 123 ° bezw. 286 ° angegeben wird.

Konnte nun Galle diese Zahlen schon zu 126 ° und 292 ° (corrig. 305 °) verbessern, so weichen dieselben von den neusten von Jacobsen[3]) gemachten Angaben noch mehr ab. Trotzdem ist wohl kein Zweifel zu erheben, dass die obengenannten Darsteller wirklich Hexaäthylbenzol (wennschon sehr unrein) unter Händen gehabt haben, zumal die jüngst unternommenen Arbeiten von Jacobsen über Pentaäthylbenzol die Annahme, dass dieser Kohlenwasserstoff vorgelegen haben könnte, ganz ausser Frage gestellt haben.

---

[1]) Berichte. 1883. 1747.

[2]) Compt. rend. 86. 887. Bullet. 31. 464

[3]) Berichte. 1888. 2817.

Das Hexaäthylbenzol krystallisirt besonders schön aus alkoholhaltigem Toluol. Es bildet alsdann fingerlange, derbe, sechsseitige, salpeterähnlich gestreifte Prismen, die sich schwer in kaltem, auch nur mässig leicht in siedendem Alkohol, hingegen leicht in Aether und Benzol lösen. Schmelzp. 129° (Jacobsen) Siedep. 298° (derselbe).

Anhang.[1]

I. Bromäthylbenzole.

O- und p-Bromäthylbenzol, welche neben einander beim Bromiren von Aethylbenzol entstehen, lassen sich durch fraktionirte Krystallisation ihrer sulfonsauren Bariumsalze trennen, da das Salz der o-Verbindung schwieriger löslich ist in Wasser als dasjenige des p-Derivates.

o-Bromäthylbenzol

$$C_6H_4 \cdot C_2H_5 \cdot Br$$
$$1 \quad 2$$

ist eine farblose, ölige, süsslich riechende Flüssigkeit, die bei 200° siedet (Th. i. D.).

---

[1]) Umstände halber musste die Drucklegung dieser Arbeit, die im Anfang des Jahres 1889 abgeschlossen wurde, ein Jahr hinausgeschoben werden. Inzwischen sind nun von Sempotowski über einige Derivate des Aethylbenzols Untersuchungen angestellt, welche besonders über die Phenole manches Interessante zu Tage gefördert haben. Die Besprechung seiner Resultate nachträglich in den vorstehenden Text einzureihen, wie ich ursprünglich beabsichtigte, würde jedoch grössere Umarbeitungen im Gefolge gehabt haben, und bin ich gezwungen, das Wesentliche der Sempotowski'schen Arbeit anhangsweise hier wiederzugeben. — Näheres s. Berichte. 1889. 2662.

Derivate der o-Bromäthylbenzolsulfonsäure.

$C_6H_3 . C_2H_5 . Br . SO_3H.$
1 2 3 od. 5

Das Bariumsalz $+ 3H_2O$, schwer löslich in kaltem Wasser, bildet gr. farblose, glänzende Tafeln.

Das Kaliumsalz $+ {}^1/_2H_2O$, krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättern.

Das Amid schmilzt bei 104—105°. Glänzende Prismen.

p-Bromäthylbenzol

$C_6H_4 . C_2H_5 . Br.$
1 4

Die Angaben stimmen mit denen von Aschenbrandt überein.

Derivate der p-Bromäthylbenzolsulfonsäure.

$C_6H_3 . C_2H_5 . Br . SO_3H.$
1 4 2

Das Bariumsalz $+ 4H_2O$ krystallisirt in grossen Warzen.

Das Kaliumsalz $+ H_2O$. Schuppige Krystalle.

Das Amid bildet grosse perlmutterglänzende Blätter und schmilzt bei 123—124°.

II. Sulfonsäuren des Aethylbenzols.

Die Frage, wie viel isomere Monosulfonsäuren sich beim Lösen des Aethylbenzols in warmer conc. Schwefelsäure bilden, ist auch durch Sempotowski nicht gelöst worden. Er hat nur konstatirt, dass eine der gebildeten Säuren die

p-Aethylbenzolsulfonsäure

$$C_6H_4 . C_2H_5 . SO_3H$$
$$1 \quad 4$$

ist, dass diese ferner ausschliesslich entsteht, wenn man in siedendes Aethylbenzol conc. Schwefelsäure einträgt. Sie bildet farblose, lange, an der Luft zerfliessende Nadeln.

Das Bariumsalz + H_2O. Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich.

Das Calciumsalz bildet silberglänzende Schuppen und ist wasserfrei.

Das Kupfersalz + $4^1/_2H_2O$. Hellblaue glänzende Blätter.

Das Cadmiumsalz + $7H_2O$. Vierseitig tafelförmige Krystalle.

Das Kaliumsalz + $^1/_2H_2O$. Farblose, perlmutterglänzende Blätter.

Das Amid scheidet sich aus verdünntem Alkohol in flachen Prismen ab. Schmelzp. 109 °.

Um zu der o- und m-Aethylbenzolsulfonsäure zu gelangen, entbromte S. die beiden oben angegebenen Bromäthylbenzolsulfonsäuren durch Behandlung ihrer Ammonsalze mit Ammoniak und Zinkstaub.

o-Aethylbenzolsulfonsäure

$$C_6H_4 . C_2H_5 . SO_3H$$
$$1 \quad 2$$

bildet sehr zerfliessliche Blättchen.

Das Bariumsalz + H_2O. Feine, in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Das Cadmiumsalz. Wasserfreie, sehr lange silberglänzende Nadeln.

Das Kaliumsalz $+ H_2O$. Glänzende Schuppen.

Das Amid schmilzt bei 99—100° und krystallisirt aus verd. Alkohol in Blättchen.

Derivate der m-Aethylbenzolsulfonsäure.

$$C_6H_4 . C_2H_5 . SO_3H.$$
$$1 \quad 3$$

Das Bariumsalz $+ 2H_2O$. Warzige in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Das Kaliumsalz $+ H_2O$. Glänzende Blättchen.

Das Amid bildet Blättchen, die bei 85—86° schmelzen.

III. Aethylphenole.

Alle drei Aethylphenole sind von Sempotowski durch Kalischmelze aus den betreffenden Sulfonsäuren dargestellt.

o-Aethylphenol

$$C_6H_4 . C_2H_5 . OH.$$
$$1 \quad 2$$

Es ist eine farblose, phenolartig riechende Flüssigkeit, welche bei 209—210° übergeht. Ein hiermit vollkommen identisches Präparat wurde durch Wiederholung der von Suida und Plohn (vergl. pag. 32) eingeschlagenen Methode erhalten.

Salze der o-Aethylphenolsulfonsäure

$C_6H_3 . C_2H_5 . OH . SO_3H$
1 2 5

Das Bariumsalz krystallisirt, wasserfrei, in Blättchen.

Das Kaliumsalz ist ebenfalls krystallwasserlos und bildet Schuppen.

m-Aethylphenol

$C_6H_4 . C_2H_5 . OH.$
1 3

Aeusserlich dem gewöhnlichen Phenol ähnlich. Siedep. 202—204 °.

Das m-äthylphenolsulfonsaure Barium.

konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

p-Aethylphenol

$C_6H_4 . C_2H_5 . OH$
1 4

krystallisirt in farblosen, seideglänzenden langen Nadeln, die bei 45—46 ° schmelzen. Siedep. bei 213—214 °.

p-Aethylphenolsulfonsäure

$C_6H_3 . C_2H_5 . OH . SO_3H$
1 4 3

bildet einen röthlichen, phenolartig riechenden Syrup.

Das Bariumsalz ist wasserfrei, schwer löslich in kaltem Wasser. Glänzende, 6-seitige Platten.

Das Kaliumsalz krystallisirt wasserfrei in feinen, seideglänzenden Nadeln.

Die Paraverbindung stimmt also in fast allen ihren Eigenschaften genau mit dem früher als α-Aethylphenol bezeichneten Körper überein und ist kein Zweifel mehr vorhanden, dass beide miteinander identisch sind. Das β-Aethylphenol nähert sich in seinem Siedepunkt am meisten dem des o-Aethylphenols.

Zweiter Theil.

Ueber einige Derivate

des

m-Diäthylbenzols

und

ein neues Triäthylbenzol.

A. Ueber einige Derivate des m-Diäthylbenzols.

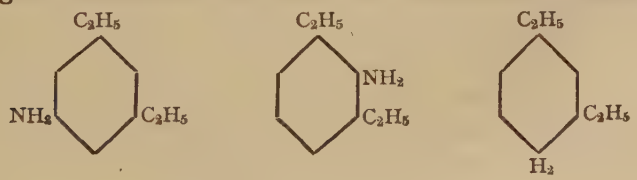
Meine eigenen Arbeiten umfassen zunächst einige neue Abkömmlinge des m-Diäthylbenzols.

Ueber diesen Kohlenwasserstoff selbst, wie über eine Reihe von Derivaten desselben wurden im Jahre 1888 von Voswinkel die ersten Mittheilungen gemacht.

Seine Angaben betrafen auch ein Amido-m Diäthylbenzol, welches durch Reduktion des Mononitro-m-Diäthylbenzols (durch Eintragen des Kohlenwasserstoffs in kalte rauchende Salpetersäure erhalten) dargestellt war, beschränkten sich jedoch auf eine kurze Charakterisirung des salzsauren Salzes und des Acetyl-Derivates.

Es schien mir nun nicht uninteressant, die freie Base selbst kennen zu lernen. Was mich jedoch in erster Linie zum Entschluss führte, gleich grössere Mengen derselben darzustellen waren die folgenden Betrachtungen.

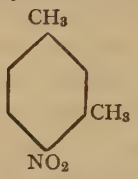
Die Theorie lässt drei Amido-m-Diäthylbenzole als möglich erscheinen und zwar von beistehender Struktur:



War die Base (ich werde dieselbe zur leichteren Orientirung fernerhin mit α bezeichnen) einer der beiden ersten Formeln gemäss zusammengesetzt, so musste ich nach Nitrirung des Acetyl-Derivats, Absprengung des Essigsäurerestes und Eliminirung der NH_2-Gruppe mit Nothwendigkeit zu einem zweiten, vom ersten verschiedenen Amido-m-Diäthylbenzol gelangen. Weniger günstig gestalteten sich die Aussichten, wenn die Seitenketten sich in der Stellung 1 . 3 . 4 befanden. Die NH_2-Gruppe steht hier an einem Ort, dem ein zweiter, in Beziehung auf die Alkylseitenketten gleichwerthiger entspricht: 1 . 3 . **4** = 1 . 3 . **6**. Gelangte ich also auf dem angegebenen Wege zu einem gleichen Nitro-Körper, so war damit allerdings *a priori* der Nachweis für die Struktur des α-Amido-m-Diäthylbenzols geliefert, es war aber alsdann meinen Arbeiten in der angedeuteten Richtung eine Grenze gesteckt.

Um nun von vorneherein einigen Anhalt zu gewinnen, lag es nahe, dass ich mich über die ähnlichen Vorgänge am m-Xylol informirte.

Wie Wroblewski[1]) nachgewiesen hat, entsteht beim Nitriren des Meta-Xylols ein Nitro-Xylol:

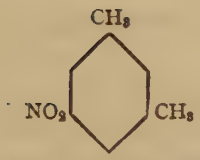


Entspricht hiermit allerdings die Konstitution der dritten, weniger günstigen Möglichkeit, so erhält man doch nach dem oben bezeichneten Verfahren ein zweites Nitroprodukt und zwar tritt die eingeführte Nitrogruppe der Amido-Gruppe benachbart in den Kern, es findet mithin Bildung einer symmetrischen Verbindung statt[2]):

---

[1]) Annalen. 207. 91.

[2]) Töhl. Berichte. 1885. 359.



Konnte ich also auf ein analoges Verhalten zwischen m-Xylol und m-Diäthylbenzol bauen, so durfte ich auch hoffen, ebenfalls zu einem neuen Nitro-m-Diäthylbenzol geführt zu werden.

Wie ich schon im Voraus bemerken will, bin ich in meinen Erwartungen nicht getäuscht worden, insofern als ich in der That ein zweites Nitro-m-Diäthylbenzol erhalten habe. Da ich jedoch eine Konstitutionsbestimmung der beiden Nitrokörper nicht unternommen habe, so kann der Schluss noch nicht gewagt werden, dass in diesen Fällen vollständige Analogie zwischen der Methyl- und Aethyl-Reihe obwaltet, obwohl alle Umstände sehr dafür sprechen, dass dieses wirklich der Fall ist.

I.

Um mir das m-Diäthylbenzol zu verschaffen, ging ich von der Friedel-Crafts'schen Synthese aus, indem ich auf Benzol und Aethylbromid Aluminiumchlorid einwirken liess.

Auf die grossen Vortheile, welche dieses Alkylhaloid darbietet, wurde ich von Herrn Prof. Jacobsen aufmerksam gemacht und haben meine eigenen Erfahrungen ebenfalls mich von seinem hohen Werth für die Gewinnung der Aethylbenzole überzeugen können.

Mag sich auch diese Methode zur Darstellung äthylirter Benzole für den technischen Betrieb als zu kostspielig erweisen, so wird doch den Anforderungen, welche man im Laboratorium an eine solche stellt, keine der übrigen vorgeschlagenen in gleicher Weise wie sie gerecht werden können, was ich bereits in der Einleitung

zum ersten Theil der vorliegenden Arbeit erwiesen zu haben glaube.

Aethylbromid wirkt in Gegenwart von Aluminiumchlorid leicht auf Benzol bezw. Aethylbenzole ein, so dass man auf diese Weise, ohne dass sich irgendwelche Schwierigkeiten entgegenstellten, zu den höchstäthylirten Verbindungen gelangen kann.

Ich wandte bei verschiedenen Versuchen die folgenden Mengenverhältnisse an:

100 Theile Benzol.
250 Theile Aethylbromid.
12—15 Theile Aluminiumchlorid.

Das in einem geräumigen Glaskolben befindliche Gemisch von Benzol und Aethylbromid wurde nach und nach mit der erforderlichen Menge Aluminiumchlorids versetzt, wobei ich stets die Vorsicht gebrauchte, das Gefäss mit Eiswasser zu kühlen und dasselbe nach Eintragen des letzten Aluminiumchlorids noch einige Zeit in der Kälte zu lassen, da die Reaktion anfangs oft mit grosser Heftigkeit auftritt. Ist dieselbe einmal eingeleitet, so findet bei einer Temperatur von 10—15 ° C. tagelang gleichmässige Bromwasserstoff-Entwicklung statt. Sobald dann das Aufwerfen von Gasbläschen auf der Oberfläche der dunkelbraunen Flüssigkeit aufhörte und sich dadurch zeigte, dass eine Einwirkung bei dieser Temperatur nicht mehr statt hatte, brachte ich den mit Rückflusskühler verbundenen Kolben ins Wasserbad, die Wärme allmählich steigernd.

Bei einem ersten Versuch ging ich hierbei nicht über 35 ° hinaus. Es ward im Wesentlichen Monoäthylbenzol gebildet, während noch ziemlich viel Benzol und Aethylbromid sich als unangegriffen erwies. Bei zwei weiteren Versuchen erwärmte ich daher schliesslich bis auf 80 ° und es war jetzt nur ein Geringes der ursprünglichen Substanzen intakt geblieben. Auch die Ausbeute

an höher äthylirten Benzolen, namentlich an Diäthylbenzol war eine günstigere.

Da trotz guter Kühlung namhafte Mengen von Aethylbromid mit übergerissen wurden, so leitete ich das entweichende Gas über Wasser ab, wobei sich jenes unter der Absorptionsflüssigkeit ansammelte und nach dem Abscheiden und Trocknen wiederum neue Verwendung finden konnte.

Wird hierdurch auch ein Theil des Aethylbromids der Reaktion entzogen, so hat man es doch jederzeit in der Hand, diesen Verlust durch Nachfüllen neuer Mengen des Alkylhaloids zur Reaktionsflüssigkeit auszugleichen, ohne dass hierdurch eine Unterbrechung veranlasst würde.

Nach Beendigung des Prozesses trug ich dann den Kolbeninhalt in Wasser ein, wusch die rohen Kohlenwasserstoffe mit Sodalösung und Wasser, trocknete sie über Chlorcalcium und unterwarf sie schliesslich oft wiederholter Fraktionirung, bei welcher Operation ich mich eines zweikugligen Apparates nach Lebel und Henninger bediente.

Das unter 160 ° Siedende (in der Hauptmenge Aethylbenzol) wurde mit gleichen Gewichtstheilen Aethylbromid weiter äthylirt.

Die Diäthylbenzole sieden zwischen 175—185 °.

Sehr constant blieb die Temperatur bei 178—180 jedoch ging auch nach mehrfachem Fraktioniren zwischen 180—183 ° eine ansehnliche Portion über, so dass ich schliessen durfte, hierin noch wesentlich Diäthylbenzole unter Händen zu haben.

Ich löste daher die beiden vereinigten Fraktionen (Voswinkel verwandte das zwischen 180—185 ° Siedende) in schwach rauchender Schwefelsäure unter Erwärmen im Wasserbad auf. Die klare dunkelbraune Lösung wurde dann in Eiswasser eingetragen. Es schied sich hierbei das Sulfonsäurengemenge als rothbraunes dickflüssiges Liquidum, der verdünnten Säure aufschwimmend, ab-

Nach Absonderung der letzteren im Scheidetrichter, sättigte ich die in Wasser gelösten Sulfonsäuren mit Bariumkarbonat und trennte die heisse Salzlösung vom Niederschlag durch Filtration.

Wie schon Voswinkel angab, scheidet sich beim Erkalten zunächst das Salz der m-Diäthylbenzolsulfonsäure als das schwerlöslichste ab in kleinen Prismen oder Blättern, welche sich zu grossen halbkugligen Rosetten vereinigen.

Bei wiederholtem Umkrystallisiren desselben zwecks Reinigung beobachtete ich jedoch stets die Bildung ähnlicher Krystallgruppen, deren einzelne Komponenten durch ihre Härte sich wesentlich von den übrigen unterschieden.

Bei sehr verdünnten Lösungen wurden überhaupt nur solche und zwar dann auch in Form grosser, glänzender Lamellen abgesondert; war die Lösung so konzentrirt, dass beim Erkalten die Flüssigkeit ganz von Krystallen durchsetzt war, so hatte sich zunächst der Gefässwand ebenfalls eine härtere Kruste gebildet.

Die Annahme, dass dies harte, sich zuerst ausscheidende Salz p-diäthylbenzolsulfonsaure Barium sein könnte (ebenso wie das p-xylolsulfonsaure Barium schwieriger als das betreffende Salz des m-Xylols in Wasser löslich ist), war nach den Beobachtungen von Voswinkel zwar ausgeschlossen und es stand vielmehr zu vermuthen, dass es m-diäthylbenzolsulfonsaures Barium von anderem Krystallwassergehalt sei. Um aber ganz sicher zu gehen und mir Aufklärung zu verschaffen sammelte ich dasselbe, zerlegte es durch schwefelsaures Kalium und stellte durch successive Behandlung des Kalisalzes mit PCl_5 und Ammoniumcarbonat das Sulfamid her. Schon nach der ersten Krystallisation aus Alkohol zeigte dieses einen Schmelzpunkt von 100—101 °; es konnte also wohl kein Zweifel sein, dass es in der That sich von

m-Diäthylbenzol herschreibe, da Voswinkel den Schmelzpunkt für dessen Sulfamid bei 101—102° gefunden hatte.

Auch der Schmelzpunkt des aus dem abgesprengten Kohlenwasserstoff hergestellten Trinitro-Derivates lag, wie dies auch V. angiebt, genau bei 62°.

Somit schritt ich zur Bestimmung des Krystallwassergehaltes.

Es wurden drei Versuche angestellt.

Die lufttrockene Substanz wurde im Luftbad auf 120—130° erhitzt, bis kein Gewichtsverlust mehr nachzuweisen war.

I. 0,6106 gr. Substanz verlor 0,0699 gr. Wasser-
II. 0,6821 „ „ „ 0,0780 „ „
III. 0,2779 „ „ „ 0,0309 „ „

Das entspricht:

I. 11,44 %
II. 11,43 % } H_2O
III. 11,11 %

Die Formel $[C_6H_3(C_2H_5)_2SO_3]_2Ba + 4H_2O$ verlangt 11,33 % H_2O.

Ich unternahm dann schliesslich noch die Bestimmung des Bariumgehaltes, um auch darüber entscheiden zu können, dass wirklich eine Monosulfonsäure vorlag:

0,2470 gr. wasserfreies Salz ergab 0,1001 gr. $BaSO_4$ oder 0,0588 gr. Ba.

Gefunden:	Berechnet:
Ba: 23,8 %	24,33 %

(Der Formel $C_6H_2(C_2H_5)_2(SO_3)_2Ba$ entsprechen 31,9 % Ba).

Aus den sämmtlichen Versuchen geht also wohl mit Sicherheit hervor, dass m-Diäthylbenzol beim Auflösen in schwachrauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure bildet, deren Bariumsalz jedoch mit verschiedenem Wassergehalt krystallisirt.

$$[C_6H_3 . (C_2H_5)_2SO_3]_2Ba + 4H_2O$$

scheidet sich aus den wässrigen Lösungen zuerst aus, bildet grosse glänzende Lamellen und ist bedeutend härter als das zweite =

$$[C_6H_3 . (C_2H_5)_2SO_3]_2Ba + 3H_2O\ ^1),$$

welches kleine Blätter oder Prismen bildet, die sich zu grossen Rosetten vereinigen.

Die Bariumsalze wurden nun durch schwefelsaures Kali zu dem Kalisalz umgesetzt, welches sehr schön in quadratischen Tafeln krystallisirt, die bei langsamem Ausscheiden aus verdünnten Lösungen beträchtliche Dicke erreichen.

Durch Erhitzen mit Salzsäure in Autoklaven auf 180 ° sprengte ich hieraus dann das reine m-Diäthylbenzol ab.

II.

Um das α-Mononitro m-Diäthylbenzol zu erhalten, trug ich m-Diäthylbenzol in rauchende Salpetersäure ein, wobei für gute Abkühlung und langsames Eintropfen des Kohlenwasserstoffs in die Säure gesorgt wurde. Die Reaktion verläuft alsdann sehr ruhig.

Die schliesslich dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit wurde 12 Stunden in Winterkälte stehn gelassen und dann in Eiswasser eingetragen. Das sich hierbei als gelblich gefärbtes Oel abscheidende Nitroprodukt wurde durch Waschen mit verdünnter Sodalösung und Wasser gereinigt und schliesslich der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Es bildet so ein gelbbraunes, in Wasser untersinkendes Oel von schwach aromatischem Geruche.

---

[1]) Auch von diesem Salz machte ich Krystallwasserbestimmung und fand Voswinkel's Angabe bestätigt. Bei 130 ° getrocknet verlor 0,4241 gr. Substanz 0,0356 gr. Wasser.

Gefunden:	Berechnet:
H_2O; 8,39 %	8,75 %

Das Nitroprodukt wurde nun in Eisessig gelöst, die Lösung mit wenig Wasser versetzt, Eisenpulver in kleinen Portionen eingetragen und das Ganze mehrere Stunden hindurch im Dampfbade erwärmt, worauf ich nach dem Erkalten mit Natronlauge übersättigte und die Amido-Verbindung durch Destillation mit Wasserdämpfen abschied.

α-Amido-m-Diäthylbenzol

$C_6H_3 . (C_2H_5)_2 . NH_2$ (1 . 3 . 4 ?)

geht sehr leicht mit Wasserdämpfen über, anfangs ganz farblos, bräunt sich aber schnell unter Einfluss von Licht und Luft.

Es bildet ein ziemlich dünnflüssiges Oel, welches auch bei — 15 bis — 20 ° kaum dicklicher wird und bei 244—245 ° [1]) siedet. Spec. Gew. 0,9582 bei $\frac{7°}{4°}$ C.

Verdünnte Säuren verbinden sich leicht mit der Base, welche ihrerseits scheinbar in erheblicher Menge von den gebildeten Salzen gelöst wird. Dieser Umstand erschwert es sehr den genauen Punkt der Sättigung richtig zu treffen.

Salpetersaures α-Amido-m-Diäthylbenzol

$C_6H_3 . (C_2H_5)_2 . NH_2 . NO_3H.$

Es krystallisirt in grossen glänzenden Blättern von stumpfdreieckiger Form und ist in Wasser leicht löslich.

Schwefelsaures α-Amido-m-Diäthylbenzol

$[C_6H_3 . (C_2H_5)_2 . NH_2]_2SO_4H_2$

bildet prachtvoll atlasglänzende Blätter von beträchtlicher Grösse, die sich in Wasser etwas schwieriger als das salpetersaure Salz lösen.

---

[1]) Voswinkel giebt in seiner Dissertation 249 ° an.

Die Krystallwasserbestimmung scheiterte an seiner Zersetzlichkeit, obwohl die Temperatur nicht über 110 ° gesteigert wurde.

Acet-α-Amido-m-Diäthylbenzol

$C_6H_3 . (C_2H_5)_2 . (NH . C_2H_3O)$

erhielt ich durch mehrstündiges Kochen der α-Base mit Eisessig am Rückflusskühler. Da der Eisessig in ziemlichem Ueberschuss zur Anwendung gekommen war, so destillirte ich bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur einen Theil desselben ab, fällte aus dem Rückstand das Acetyl-Derivat durch Wasser aus und befreite es durch Absaugen und Waschen mit Wasser von den letzten Spuren anhängender Säure. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es dann rein gewonnen.

Es löst sich in Alkohol sehr leicht auf, ebenso in Aether, Chloroform und Petroleumäther, schwieriger in Schwefelkohlenstoff. Aus nicht zu konzentrirter weingeistiger Lösung krystallisirt es in zolllangen, äusserst feinen, seideglänzenden farblosen Nadeln.

In kaltem Wasser ist es so gut wie unlöslich, wird auch von heissem nur schwierig aufgenommen und scheidet sich hieraus in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln aus. Die Krystalle schmelzen übereinstimmend bei 111—112 ° (Voswinkel giebt 104 ° an).

Um zu dem

Mononitro-Acet-α-Amido-m-Diäthylbenzol

$C_6H_2(C_2H_5)_2(NH . C_2H_3O)NO_2$

zu gelangen, trug ich das Acetamid in kleinen Portionen in kaltgehaltene gewöhnliche Salpetersäure ein, wobei die Krystalle fast momentan gelöst wurden. Nach mehrstündiger Einwirkung in der Kälte wurde durch Ein-

giessen der Flüssigkeit in Wasser das Nitroprodukt abgeschieden, welches sich als gelbliche, schaumige Masse an der Oberfläche ansammelte. Diese Färbung verschwand auch nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol nicht.

Der Nitrokörper löst sich leicht in Chloroform, schwieriger aber als das Acetamid in Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Weingeist und krystallisirt aus letzterem in kl. Nadeln, welche bei 172—173 ° schmelzen. Selbst in kochendem Wasser ist es äusserst schwierig löslich und scheidet sich hieraus beim Erkalten in kleinen feinen, schwach gelb gefärbten Nadeln aus.

Zum Absprengen der Acetyl-Gruppe wurde conc. Schwefelsäure angewandt, indem ich das Nitroacetamid mit der Säure, in der es sehr leicht löslich ist, 1—$1^1/_2$ Stunden im Paraffinbade auf 105—110 ° erhitzte. Die kalte Lösung wurde dann in Eiswasser eingetragen und das sich hierbei als braunrother, flockiger Niederschlag abscheidende Nitroamid durch Absaugen von der verdünnten Säure getrennt.

Nitro-α-Amido-m-Diäthylbenzol

$C_6H_2 . (C_2H_5)_2 . NH_2 . NO_2$ (1 . 3 . 4 . 5 . ?).

Es verbindet sich, wie dies schon aus seiner Darstellung hervorgeht, nicht mehr mit Säuren. In Alkohol ist es äusserst leicht löslich und krystallisirt daraus in schön rothen, flachen Prismen, während es von Wasser, auch in der Siedehitze nur in Spuren aufgenommen wird. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet es sich in Form feiner, gelbrother Blättchen aus. Chloroform, Aether und Petroleumäther lösen es sehr leicht. Schmelzp. 32—34 °.

Wie mir im bisherigen Verlauf meiner Arbeiten bei Darstellung der beschriebenen Körper im Wesentlichen die betreffenden Arbeiten am m-Xylol schon zur Richtschnur dienen konnten, so entschloss ich mich auch zur Elimini-

rung der NH_2-Gruppe für ein Verfahren, welches unter gleichen Verhältnissen von Wroblewski und später von Töhl beim m-Xylidin eingeschlagen war.

Das Nitro-α-Amido-m-Diäthylbenzol wurde in der drei- bis vierfachen Menge 99%-igen Alkohols aufgelöst und in die gut gekühlte Flüssigkeit salpetrige Säure eingeleitet, wobei die anfangs rothgelbe Färbung allmählich einer weinrothen Platz machte. Nach Beendigung der Einwirkung verdrängte ich den Alkohol im Wasserbad, wodurch gleichzeitig die Diazo-Verbindung Zersetzung erfuhr, und unterwarf den verbleibenden dickflüssigen Rückstand der Destillation mit Wasserdämpfen. Es ging jetzt ziemlich schwierig ein bräunliches Oel über, von dem ein Theil bereits im Kühlrohr fest wurde.

Um etwa beigemengtes Phenol zu entfernen, löste ich das Destillationsprodukt in Aether, behandelte die Lösung mit verdünnter Natronlauge und trocknete sie nach dem Wegwaschen des Alkalis über Chlorcalcium.

Nach Verjagung des Aethers blieb nun ein öliger Rückstand, in dem schon bei gewöhnlicher Temperatur einzelne feste Partikelchen suspendirt waren. Bei 0° erstarrte das Ganze und zeigten sich auf der Oberfläche deutliche Krystallnadeln.

Durch Aufstreichen des Produktes auf poröse Thonflächen, anfangs in der Kälte, später bei Zimmertemperatur, gelang es den Nitro-Körper von der Hauptmasse der schmierigen Verunreinigungen zu befreien.

Aus heissem Alkohol, worin sich das Ganze sehr leicht löste, schieden sich nun beim Erkalten feine gelbliche Nadeln aus, denen jedoch fremde Beimengungen energisch anhafteten, die auch durch Umkrystallisiren nicht zu beseitigen waren und genaue Festsetzung des Schmelzpunktes verhinderten. Dazu kam noch, dass die Verluste beim Diazotiren sehr grosse gewesen waren, so dass ich aus 60,0 gr. des in die Reaktion eingeführten Nitro-α-Amido-m-Diäthylbenzols nur etwa 2,0 gr. (5 %

der theoretisch möglichen Ausbeute) des β-Nitro-Körpers erhielt, und wurden durch Operiren mit so kleinen Mengen der Reinigung des Produktes weitere Schwierigkeiten entgegengesetzt.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren begannen die Nadeln im Kapillarrohr bei ca. 45 ° zu schmelzen, doch waren bei 50 ° noch feste Partikelchen sichtbar.

Um jedenfalls sicher zu gehen, dass in den gelben Nadeln der erwartete Nitro-Körper vorlag, löste ich die ersteren in Eisessig, verdünnte mit Wasser, bis eintretende Trübung eben noch wieder verschwand, und trug in kleinen Portionen Eisenpulver ein. Nach einstündiger Einwirkung wurde die Säure mit Natronlauge übersättigt und durch den Kolbeninhalt ein Wasserdampfstrom geleitet. In der That ging sehr leicht als farblose, dem Wasser aufschwimmende Flüssigkeit das β-Amido-m-Diäthylbenzol über. Es wurden nun zur Bindung der Base einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt und das Destillat eingeengt, worauf sich beim Erkalten das schwefelsaure Salz in langen, feinen Nadeln abschied.

Die durch Natronlauge abermals freigemachte Base wurde alsdann mit dem dreifachen Volum Eisessig mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, das Acetyl-Derivat in derselben Weise, wie bei der Acetyl-α-Base beschrieben, gesammelt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Acet-β-Amido-m-Diäthylbenzol

$C_6H_3(C_2H_5)_2(NH \cdot C_2H_3O) \cdot (1 \cdot 3 \cdot 5 ?)$

ist in Alkohol leicht löslich und scheidet sich aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen ab. Aus Wasser, worin es nur wenig löslich, auskrystallisirt, bildet es feine weisse, wollig verfilzte Nadeln. Schmelzp. 114—115 °.

Als nicht im Rahmen der oben beschriebenen, ihrer Darstellung nach enger zusammengehörigen Derivate stehend, führe ich hier noch nachträglich zwei Abkömmlinge des α-Amido-m-Diäthylbenzols an.

Brom-Acet-α-Amido-m-Diäthylbenzol

$C_6H_2(C_2H_5)_2(NH \cdot C_2H_3O)Br$. (1 . 3 . 4 . 5 ?).

Das Acetyl-Derivat der α-Base wurde, in Eisessig gelöst, unter Abkühlung mit der berechneten Menge Broms versetzt, am nächsten Tage das Ganze in Wasser eingetragen und das sich hierbei ausscheidende Brom-Produkt gesammelt.

Es ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen, seideglänzenden Nadeln. Von Wasser, auch heissem, wird nur wenig aufgenommen. Die aus der wässrigen Lösung anschiessenden Krystalle bilden lange, dünne, weisse Nadeln.

Der Schmelzpunkt beider Krystallformen lag übereinstimmend bei 146—147 °.

Zur Abspaltung der Acetyl-Gruppe wurde alsdann mit etwas mehr als der berechneten Menge Kalihydrat auf 190 ° im Paraffinbade erhitzt und die freie Base mit Wasserdämpfen überdestillirt. Sie bildete ein dickflüssiges, in Wasser untersinkendes Oel. Auch aus dem in feinen, geästelten Nadeln krystallisirenden schwefelsauren Salze durch Natronlauge abgeschieden, blieb sie flüssig und es zeigte sich bei 0 ° noch keine Spur von Krystallisation.

In Anbetracht dessen, dass die übrigen von mir dargestellten Derivate des m-Diäthylbenzols in ihren Schmelzpunkten im ungünstigsten Falle nur um ca. 40 °

differiren von denen der sich vom m-Xylol herleitenden analogen Verbindungen, und da das Bromxylidin

(: $CH_3 . CH_3 . NH_2 . Br = 1 . 3 . 4 . 5$)

bei 96 ° schmilzt, so ist vielleicht der Schluss berechtigt, dass hier ein Fall von Ueberschmelzung vorliegt.

Benzoyl-α-Amido-m-Diäthylbenzol

$C_6H_3 . (C_2H_5)_2(NH . CO . C_6H_5)$.

Zur Darstellung dieses Derivates wurden molekulare Mengen der Base und Benzoylchlorids durch Zutröpfeln des letzteren mit einander gemischt und es trat schon hierbei ein Festwerden des Ganzen ein. Es wurde dann unter gelindem Sieden so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis kein Entweichen von Salzsäuredämpfen mehr bemerkbar war, nach dem Erkalten die erhärtete Masse zerrieben und nach einander mit schwacher Salzsäure und stark verdünnter Sodalösung ausgewaschen. Die weitere Reinigung wurde durch Aether bewerkstelligt, worin sich das Benzoyl-Derivat nur wenig löst, während verunreinigende Schmieren leicht aufgenommen wurden.

Aus Alkohol, worin es ziemlich leicht löslich ist, krystallisirte es jetzt in kleinen verzweigten Krystallen, die jedoch noch schwach bräunlich gefärbt waren. Erst durch Sublimation erhielt ich das Präparat in vollkommen farblosen, seideglänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 171—173 ° liegt.

Umstehend habe ich die Derivate des m-Diäthylbenzols, welche meine Arbeit zum Gegenstande hatte, in Tabelle angeordnet, der eine zweite, die (mit grosser Wahrscheinlichkeit) analogen Verbindungen des m-Xylols umschliessend, gegenüber gestellt ist, um die zwischen beiden Reihen obwaltenden Aehnlichkeiten zur Anschauung zu bringen.

Derivate des m-Xylols.		Derivate des m-Diäthylbenzols.	
Nitro-m-Xylol $C_6H_3 . CH_3 . CH_3 . NO_2$ 1 3 4	Flüssig. Siedep. 237—239 °	Flüssig. Siedep. 280—285 ° (Voswinkel).	α-Nitro-m-Diäthylbenzol $C_6H_3 . C_2H_5 . C_2H_5 . NO_2$
m-Xylidin $C_6H_3 . CH_3 . CH_3 . NH_2$ 1 3 4	Flüssig. Siedep. 212 °	Flüssig. Siedep. 244 - 245 °	α-Amido-m-Diäthylbenzol $C_6H_3 . C_2H_5 . C_2H_5 . NH_2$
Acetxylid $C_6H_3 . CH_3 . CH_3 . (NH . C_2H_3O)$ 1 3 4	Breite, flache Nadeln. Schmelzp. 128 °	Lange, farblose Nadeln. Schmelzp. 111—112 ° (104 ° Voswinkel).	Acet-α-Amido-m-Diäthylbenzol $C_6H_3 . C_2H_5 . C_2H_5 (NH . C_2H_3O)$
Nitroacetxylid $C_6H_2 . CH_3 . CH_3 . (NH . C_2H_3O) NO_2$ 1 3 4 5	Gelbliche Octaëder. Schmelzp. 172—173 °	Gelbe Nadeln. Schmelzp. 172—173 °	Nitroacet-α-Amido-m-Diäthylbenzol $C_6H_2 . C_2H_5 . C_2H_5 (NH . C_2H_3O) NO_2$
Nitroxylidin $C_6H_2 . CH_3 . CH_3 . NH_2 . NO_2$ 1 3 4 5	Lange, rothe Nadeln. Schmelzp. 70 °	Rothe, flache Prismen. Schmelzp. 32—34 °	Nitro-α-Amido-m-Diäthylbenzol $C_6H_2 . C_2H_5 . C_2H_5 . NH_2 . NO_2$
Nitro-m-Xylol $C_6H_3 . CH_3 . CH_3 . NO_2$ 1 3 5	Flache, gelbe Nadeln. Schmelzp. 71 °	Feine gelbe Nadeln. Schmelzp. ?	β-Nitro-m-Diäthylbenzol $C_6H_3 . C_2H_5 . C_2H_5 . NO_2$
Acetxylid $C_6H_3 . CH_3 . CH_3 . (NH . C_2H_3O)$ 1 3 5	Farblose Blätter. Schmelzp. 138 °	Feine Nadeln. Schmelzp. 114—115 °	Acet-β-Amido-m-Diäthylbenzol. $C_6H_3 . C_2H_5 . C_2H_5 . (NH . C_2H_3O)$
Bromacetxylid $C_6H_2 . CH_3 . CH_3 . (NH . C_2H_3O) Br$ 1 3 4 5	Tafeln. Schmelzp. 164 °	Nadeln. Schmelzp. 146—147 °	Bromacet-α-Amido-m-Diäthylbenzol $C_6H_2 . C_2H_5 . C_2H_5 . (NH . C_2H_3O) . Br$
α-Benzoylxylidid $C_6H_3 . CH_3 . CH_3 . (NH . CO . C_6H_5)$ 1 3 4	Farblose Nadeln. Schmelzp. 192 °	Glänzende Nadeln (sublimirt). Schmelzp. 171—173 °	Benzoyl-α-Amido-m-Diäthylbenzol $C_6H_3 . C_2H_5 . C_2H_5 . (NH . CO . C_6H_5)$

B. Triäthylbenzol.

Beim Fraktioniren der durch die Friedel-Crafts'sche Synthese gewonnenen Aethylbenzole hatte ich eine ziemliche Menge eines Antheils erhalten, welcher zwischen 210—220° überging, im Wesentlichen also Triäthylbenzol und zwar wahrscheinlich ein Gemenge von Isomeren sein musste. Dass der symmetrische Kohlenwasserstoff gebildet wird, ist bereits durch Friedel und Balsohn erwiesen[1]). Die bei den methylirten Benzolen gemachten Erfahrungen stellen es aber als sehr wahrscheinlich hin, dass auch ein dem Pseudocumol entsprechend konstituirter Körper bei der erwähnten Darstellungsmethode entsteht.

Ich hoffte nun die Trennung der beiden Kohlenwasserstoffe durch Salze ihrer Sulfonsäuren bewerkstelligen zu können, sah mich aber gezwungen davon abzustehen, da verschiedene dargestellte Salze zum Theil in wenig charakteristischen Formen krystallisirten, zum Theil sich als sehr löslich erwiesen und somit keine Anhaltspunkte zur Isolirung des einen oder des anderen Kohlenwasserstoffes gewährten.

Oftmals wiederholtes Umkrystallisiren der Sulfamide aus verdünntem Weingeist führte ebenfalls nur in sofern zu einem Resultat, als schliesslich eine ganz geringe

---

[1]) Vergl. I. Theil. pag. 60.

Menge eines zwischen 115° und 120° schmelzenden Amides erhalten wurde, während der bei weitem grösste Theil eine Reihe von Fraktionsstufen umschloss, deren verschiedene Schmelzpunkte innerhalb der Temperaturgrenze von 115° bis 80° abwärts lagen.

Um aber wenigstens eines der bei der Friedel-Crafts'schen Synthese aller Wahrscheinlichkeit nach entstehenden Triäthylbenzole näher kennen zu lernen und dadurch vielleicht Anhaltspunkte zur erfolgreichen Trennung der Kohlenwasserstoffe zu geben, unternahm ich es, vom Brom-m-Diäthylbenzol ausgehend, mittels der Fittig'schen Synthese ein Triäthylbenzol darzustellen.

Die Konstitution des erwähnten Brom-Derivates ist bis jetzt noch nicht erwiesen und habe auch ich von der Bestimmung derselben zurückstehen müssen, da dieselbe nur mit einem grösseren Aufwand des ohnedies sehr umständlich zu gewinnenden Materials durchzuführen ist[1]) und im vorliegenden Falle nur auf Kosten des neu dargestellten Kohlenwasserstoffes hätte gemacht werden können. Die Analogie zwischen den Derivaten der Methyl- und Aethylbenzole, wo es sich um Stellung der Seitenketten handelt, ist aber in allen erwiesenen Fällen eine so vollkommene, dass kaum ein Zweifel herrschen kann, das Brom-m-Diäthylbenzol sei entsprechend dem Brom-m-Xylol (durch Bromiren des m-Xylols entstehend:

$$CH_3 . CH_3 . Br = 1 . 3 . 4)$$

zusammengesetzt. Es wird demnach auch in dem von mir dargestellten Triäthylbenzol, den Alkylgruppen die Stellung in 1 . 3 . 4 zukommen, der Körper also mit dem

---

[1]) Die Oxydation des Brom-m-Diäthylbenzols zu einer Brom-Isophthalsäure — der einfachste Weg, der einzuschlagen gewesen wäre — war zwecklos, da nur eine der drei isomeren Säuren bekannt ist

$$(: CO_2H . CO_2H . Br = 1 . 3 . 4),$$

welcher irgendwelche charakteristische Eigenschaften vollständig abgehen. Vergl. Walker, Inaugural-Dissertation.

neben dem s-Triäthylbenzol bei der Friedel-Crafts'schen Synthese entstehenden Kohlenwasserstoff wahrscheinlich identisch sein.

Die Synthese wurde in der gewöhnlichen Weise ausgeführt.

60,0 gr. des Brom-m-Diäthylbenzols (Siedep. 230 ° bis 235 °) und 40,0 gr. Aethylbromid, beide sorgfältig über Chlorcalcium getrocknet, wurden, mit dem Doppelten ihres Gesammtvolums vollständig wasserfreien Aethers gemischt, der Einwirkung von 20,0 zu feinen Scheiben zerschnittenen Natriums ausgesetzt. Die Reaction war im Laufe von 24 Stunden beendigt und verlief gleichmässig ruhig, so dass in keinem Falle sich eine Eiskühlung vernothwendigte.

Gleichwohl ist die Darstellung des Triäthylbenzols auf diesem Wege keine sehr empfehlenswerthe, da die Ausbeute eine äusserst schlechte ist. Ein sehr grosser Bruchtheil des in die Reaktion eingeführten Brom-m-Diäthylbenzols wird zu m-Diäthylbenzol regenerirt und die Bildung von hochsiedenden Kondensationsprodukten ist, wenngleich nicht sehr erheblich, doch keineswegs ausser Betracht zu lassen. Von 240,0 gr. Bromdiäthylbenzol und ca. 160,0 Aethylbromid erhielt ich nur 25—30 ccm. Triäthylbenzol — also ungefähr 13—16 % der berechneten Menge — während ca. 50 ccm. an Diäthylbenzol zurückgebildet waren. Ein scheinbar etwas günstigeres Resultat war bei der letztausgeführten Synthese zu beobachten, als die Menge des zugesetzten Aethylbromids von 40,0 auf 50,0 gr. erhöht wurde.

Das nach wiederholtem Fraktioniren konstant zwischen 215—218 ° Uebergehende wurde in das anderthalbfache Volum conc. Schwefelsäure eingetragen und mit der Säure kräftig durchschüttelt. Es trat schwache Selbsterwärmung ein, wobei ein Theil des Kohlenwasserstoffs bereits in Sulfonsäure übergeführt wurde. Vollständig gelang dies jedoch erst beim Erhitzen im Wasserbade

auf 80—90 °. Nach dem Erkalten wurde dann durch Eiszusatz die fertige Sulfonsäure abgeschieden und von der Schwefelsäure abgehoben. Sie erwies sich so als ein dickflüssiges Liquidum, in dem aber bei 0 ° Bildung von Krystallisation deutlich bemerkbar war.

Triäthylbenzol

$C_6H_3 \cdot (C_2H_5)_3$.

Der aus seinem reinen Sulfamid abgesprengte Kohlenwasserstoff ist eine farblose, bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte = 0,8824 bei $\frac{8,5\,^0}{4\,^0}$ C.

Er siedet bei 221,5 ° (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Triäthylbenzolsulfonsaures Barium

$4[C_6H_2(C_2H_5)_3SO_3]_2Ba + H_2O$.

Dies Salz wurde durch Sättigung der in Wasser gelösten Sulfonsäure mit reinem kohlensauren Barium erhalten. Es ist mässig leicht löslich in Wasser und scheidet sich aus nicht zu konzentrirten Lösungen in sehr kleinen, glänzenden Nadeln ab, die sich zu kleinen Rosetten zusammengruppiren.

Das Salz wurde durch Umkrystallisiren gereinigt und im Exsiccator getrocknet.

Beim Erhitzen auf 140 ° verlor:

I. 0,5012 gr. exsiccatortrockne Subst. 0,0042 H_2O,
II. 0,4302 gr. „ „ 0,0036 „

und berechnet sich also für beide Fälle der Wasserverlust auf 0,83 %, während der Formel

$4C_{24}H_{34}S_2O_6Ba + H_2O$

0,72 % Wasser entsprechen.

0,4970 gr. des wasserfreien Salzes lieferten 0,1836 gr. SO_4Ba = 0,1079 Ba.

Berechnet:	Gefunden:
Ba: 22,13 %	21,71 %

Triäthylbenzolsulfonsaures Kalium

$C_6H_2(C_2H_5)_3SO_3Ka$.

Aus dem vorigen Salze durch genaues Ausfällen mit schwefelsaurem Kalium dargestellt. Es ist leicht löslich in Wasser, woraus es sich in grossen rechteckigen durchsichtigen Prismen ausscheidet, und verwittert sehr leicht an der Luft.

Triäthylbenzolsulfamid

$C_6H_2(C_2H_5)_3SO_2NH_2$.

Auf die gewöhnliche Weise durch successive Behandlung des staubtrockenen Kaliumsalzes mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak gewonnen, krystallisirt dies Derivat aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 111—112 ° liegt.

Es ist sehr leicht löslich in Weingeist.

Tribromtriäthylbenzol

$C_6(C_2H_5)_3 . Br_3$.

3,0 gr. des Kohlenwasserstoffes wurden bei Gegenwart von Jod zunächst mit der berechneten Menge, alsdann noch mit einem grossen Ueberschuss von Brom versetzt und 4 Tage der Einwirkung des letzteren überlassen. Da nach Ablauf dieser Zeit eine Bromwasserstoff-Entwicklung nicht mehr bemerkbar war, so verjagte ich das überschüssige Brom durch Ueberleiten eines kräftigen Luftstromes, behandelte das als krystallinische Masse zurückbleibende Tribromtriäthylbenzol mit ver-

dünnter Natronlauge und reinigte es nach dem Auswaschen mit Wasser durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Das Tribromtriäthylbenzol ist selbst in heissem Alkohol schwer löslich und scheidet sich daraus in glasharten nadelförmigen Prismen ab, welche bei 87—88 ° schmelzen.

0,262 gr. der Verbindung lieferten 0,376 gr. Bromsilber.

Für $C_{12}H_{15}Br_3$

berechnet:	gefunden:
Br: 60,15 %	61,06 %

Trinitrotriäthylbenzol

$C_6(C_2H_5)_3(NO_2)_3$.

Durch ca. zehnstündiges Erhitzen des Triäthylbenzols mit Salpeterschwefelsäure (1 Vol. rauchende Salpetersäure + 2 Vol. conc. Schwefelsäure) im Wasserbade erhielt ich das Trinitro-Derivat dieses Kohlenwasserstoffes. Durch Eintragen des erkalteten Kolbeninhaltes in Eiswasser wurde dasselbe abgeschieden, durch Filtration von der Säure getrennt, mit Sodalösung und Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Leicht löslich in heissem Alkohol, scheidet es sich daraus in kleinen farblosen, fächerartig gestalteten Krystallen ab. Nach mehrfachem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt konstant zwischen 92—94 °.

0,0355 gr. dieses Derivates ergaben 4,4 ccm. N bei einem Barometerstand von 771,5 mm. und einer Temperatur von 12 ° C.

Für $C_{12}H_{15}N_3O_6$

berechnet:	gefunden:
N: 14,14 %	14,92 %